

Chemische Reaktionen
und strukturelle Umwandlungen
ternärer Chalkogenide $M^+ M^{3+} X_2$
mit Elementen der III. Hauptgruppe

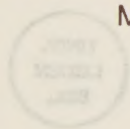
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Günther Mahlberg
aus Burghausen

München
1978

Chemische Reaktionen
und strukturelle Umwandlungen
ternärer Chalkogenide $M^+ M^{3+} X_2$
mit Elementen der III. Hauptgruppe

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Günther Mahlberg
aus Burghausen

München

1978

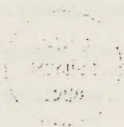


1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-J. Range

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1978

Meinen Eltern und meiner Familie
gewidmet





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Diese Arbeit wurde im April 1974 am Institut für anorganische Chemie der Universität München begonnen und im April 1978 am Institut für Chemie der Universität Regensburg beendet.

Herrn Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range gilt mein Dank für seine Unterstützung mit hilfreichen Ratschlägen sowie sein reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften bin ich für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Rechenanlage Telefunken TR-440 des Leibniz-Rechenzentrums zu Dank verpflichtet.

Dem Rechenzentrum der Universität Regensburg danke ich für die Benutzungserlaubnis der Rechenanlage Telefunken TR-440.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung.....	10
A <u>Einleitung und Problemstellung</u>	14
B 1. <u>Die Chemie der Alkalithiohallate</u>	19
B 1.1. Reaktionen in wässrigem Medium und ihre Ergebnisse.....	19
B 1.1.1. Ein möglicher Reaktionsablauf für die Bildung von TlS aus Alkalithiohallaten.....	24
B 1.2. Reaktionen in der Schmelze und ihre Ergebnisse..	27
B 1.3. Reindarstellung der Alkalithiohallate(III).....	34
B 1.4. Die Phase α -TlS und Verbindungsbildung im System Kalium-Thallium-Schwefel.....	37
B 1.4.1. Proben mit der Stöchiometrie $K_{1-\delta}^{+}Tl_{\delta}^{+}Tl_{1-6}^{3+}S_2$ ($0.1 \leq \delta \leq 0.98$).....	40
B 1.4.2. Proben mit der Stöchiometrie $K_{1-2\delta}^{+}Tl_{\delta}^{+}Tl_{1-6}^{3+}S_{2-2\delta}$ ($0.05 \leq \delta \leq 0.45$).....	42
B 1.5. Die Polymorphie des TlS.....	44
B 2. <u>Phasenumwandlungen unter hohen Drücken</u>	46
B 2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen für Hochdruckversuche.....	46
B 2.1.1. Analysen der Ausgangssubstanzen.....	48
B 2.1.2. Röntgenographische Charakterisierung der Ausgangssubstanzen.....	49
B 2.2. Hochdruckversuche und ihre Ergebnisse.....	51
B 2.2.1. Zersetzungsreaktionen bei Alkalithiohallaten unter Druck.....	58

	Seite
B 3. <u>Die Hochdruckphase KInS_2-III</u>	66
B 3.1. Strukturbestimmung und -beschreibung.....	66
B 4. <u>TlSe-isotype Hochdruckphasen II</u>	69
B 4.1. Strukturbestimmung.....	69
B 4.2. Strukturbeschreibung.....	74
B 5. <u>Geometrische Faktoren der TlSe-Struktur</u>	78
B 6. <u>Struktursystematik mit 4^4- und 3^2_{434}-Netzen</u>	87
C <u>Anhang</u>	106
C 1. Geometrische Faktoren einer idealisierten TlSe-Struktur.....	106
C 2. Geometrische Faktoren einer hypothetischen, TlSe-analogen Struktur, die sich durch dichteste Packung von regulären Antiprismen ergibt.....	107
C 3. Ableitung geometrischer Beziehungen der TlSe- Struktur unter dem Aspekt dichtgepackter, verzerrter, quadratischer Antiprismen.....	111
C 4. Berechnung des Parameters x der Punktlage 4c in der zweidimensionalen Raumgruppe $p4g$ unter der Voraussetzung, daß ein 3^2_{434} -Netz mit gleich- seitigen Polygonen gebildet wird.....	113
C 5. Experimentelles.....	114
C 5.1. Hochvakuumapparatur.....	114
C 5.2. Glovebox.....	114
C 5.3. Hochdruckapparaturen.....	115
C 5.3.1. Der "Simple Squeezer".....	115
C 5.3.2. Die Beltapparatur.....	116

	Seite
C 5.4. Differentialkalorimetrie.....	117
C 6. Röntgenographische und rechnerische Methoden....	119
C 6.1. Pulvertechnik (Guinier-, Debye-Scherrer-, Simon-Guinier-Verfahren).....	119
C 6.1.1. Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten.	120
C 6.1.2. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formel- einheiten in der Elementarzelle.....	120
C 6.1.3. Bestimmung und Berechnung der relativen Reflexintensitäten.....	121
C 6.2. Einkristalltechnik.....	122
D <u>Tabellen zur Auswertung der Röntgendiagramme....</u>	123
E <u>Literaturverzeichnis.....</u>	144

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit chemischen Reaktionen und strukturellen Umwandlungen ternärer Chalkogenide $M^+M^{3+}X_2$ ($M^+ = Tl, K, Rb, Cs$; $M^{3+} = Al, Ga, In, Tl$; $X = S, Se$). Die Alkalithiohallate nehmen durch ihr Verhalten gegenüber Wasser eine Sonderstellung ein. Entgegen früheren Annahmen sind diese Substanzen weder gegen Wasser noch gegen Luftfeuchtigkeit beständig. Die Umsetzung mit Wasser bei 100°C führt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Polysulfiden zu Produkten, die weniger als 0.5 Gewichtsprozent Alkaliionen enthalten. Durch Analysen wurde bestätigt, daß es sich um TlS handelt, in das sehr geringe Mengen an Alkaliionen eingebaut sind. Dieses fällt in zwei Modifikationen an. Ausgehend von $RbTlS_2$ und $CsTlS_2$ führten Reaktionen mit Wasser zu der bereits bekannten, tetragonalen Modifikation β -TlS ($a = 777$ pm, $c = 679$ pm), während bei $KTlS_2$ eine monokline Modifikation (α -TlS) erhalten wurde. Das Guinierdiagramm dieser Phase konnte mit $a = 1111$ pm, $b = 1108$ pm, $c = 1508$ pm und $\beta = 101^\circ$ vollständig indiziert werden.

Salzzusätze (z.B. $TlCl$) hatten keinen Einfluß auf das Ergebnis der Reaktion von Alkalithiohallaten mit Wasser. Folglich handelt es sich hier nicht um einfache Ionenaustauschreaktionen, vielmehr ist für die Bildung von α -TlS in wässriger Lösung ein Redoxvorgang mit der Bruttoreaktionsgleichung



verantwortlich zu machen.

In Schmelzen findet ein fast vollständiger Ersatz von Alkaliionen durch Tl^+ statt. Bei der Reaktion von KTlS_2 mit einer TlCl -Schmelze erhält man monoklines α - TlS , mit RbTlS_2 und CsTlS_2 α - und β - TlS . Ausgehend von $\text{TlS} = \text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ gelang es in nur sehr geringem Maße, Tl^+ durch Alkaliionen zu ersetzen. Dabei wurde stets die monokline Phase α - TlS erhalten.

Untersuchungen am System Thallium-Schwefel ergaben, daß monoklines TlS auch ohne Anwesenheit von Alkaliionen entsteht. Tl_2S reagiert mit Schwefel (Molverhältnis 1:1) bei $\leq 100^\circ\text{C}$ unter Bildung der monoklinen Phase α - TlS ab. Tempern von zunächst zur Schmelze erhitztem, tetragonalem TlS bei 60°C führt ebenfalls zu α - TlS . Bei 130°C findet eine monotrope Modifikationsumwandlung von α - TlS in tetragonales β - TlS statt. Bemerkenswert ist, daß die Dichte von β - TlS um 12% höher ist als die von α - TlS .

Die Ergebnisse der Reaktionen von Alkalithiohallaten mit Wasser ließen erkennen, daß eine Reindarstellung dieser Substanzen nur unter Feuchtigkeitsausschluß möglich ist. Die Synthese aus den Elementen wurde deshalb im Hochvakuum durchgeführt. Die weitere Handhabung wurde in einer Glovebox vorgenommen.

Alkalithiohallate, -indate, -gallate und -aluminate sowie TlAlS_2 , TlAlSe_2 , TlGaS_2 und TlGaSe_2 kristallisieren nicht, wie früher angenommen, in einer Strukturvariante der KFeS_2 -Struktur, sondern in einem eigenen Strukturtyp, der TlGaSe_2 -Struktur. Druckbehandlung im Bereich bis 40 kbar führt bei den Verbin-

dungen KInS_2 , RbInS_2 , TlGaSe_2 und TlAlSe_2 zu Hochdruckphasen II mit TlSe -Struktur. Bei den Alkalithiohallaten war neben der Modifikationsumwandlung unter Druck eine Zersetzung zu beobachten. Dabei entstanden die Hochdruckphasen $\text{K}_{0.68}^+\text{Tl}_{0.32}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ -II und $\text{Rb}_{0.85}^+\text{Tl}_{0.15}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ -II. Der Übergang von Normaldruckphasen mit TlGaSe_2 -Struktur zu Hochdruckphasen mit TlSe -Struktur ist nicht mit einer Erhöhung der Koordinationszahl für beide Kationen verbunden. In beiden Fällen ist das M^{3+} -Kation tetraedrisch, das M^+ -Kation von acht Anionen umgeben. Unterschiede sind bei den Koordinationspolyedern für das M^+ -Kation vorhanden. Im TlGaSe_2 -Typ sind es trigonale Prismen mit zwei zusätzlichen, auf Rechteckflächen aufgesetzten Anionen, in TlSe -isotypen Strukturen befindet sich das M^+ -Kation in der Mitte eines verzerrten, quadratischen Antiprismas.

Ausschließlich bei KInS_2 wurde eine weitere Hochdruckmodifikation (KInS_2 -III) gefunden, die $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur besitzt. Sowohl das einwertige als auch das dreiwertige Kation sind in dieser Struktur verzerrt oktaedrisch von Anionen umgeben.

Die Besonderheit der TlSe -Struktur spiegelt sich vor allem in der Symmetrie des Anionenteilgitters wieder. Dies veranlaßte zu einer eingehenden Untersuchung geometrischer Beziehungen in der TlSe -Struktur. Darüberhinaus wird gezeigt, daß die aus Anionen gebildeten 3^2434 -Netze in der TlSe -Struktur sich von einem quadratischen Netz ableiten lassen. Daraus resultieren Beziehungen zwischen Strukturen, die durch verschiedene Stapelvarianten beider Netze zustande kommen. Kristallographisch las-

sen sich diese Beziehungen durch Gruppen-Untergruppen-Relationen^[51] ausdrücken und in Diagrammen darstellen.

A Einleitung und Problemstellung

Ternäre Chalkogenide der Stöchiometrie $MM'X_2$ sind in den letzten Jahren eine der am intensivsten untersuchten Substanzklassen der anorganischen Chemie geworden. Der Grund für diese Entwicklung ist vor allem in den interessanten physikalischen Eigenschaften der Verbindungen zu suchen. Daneben spielen strukturechemische Gesichtspunkte eine wesentliche Rolle. Fragen nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften wurden und werden gerade an dieser Verbindungsklasse untersucht, weil die Möglichkeiten zur chemischen Variation hier besonders vielfältig sind.

Wichtig ist dabei die Möglichkeit, Struktur und Eigenschaften einer Verbindung in verschiedenen Modifikationen vergleichen zu können. Für die Synthese dieser verschiedenen Modifikationen haben sich Hochdruckverfahren gut bewährt. So kristallisieren die ternären Chalkogenide $MM'X_2$ mit $M = Cu, Ag, M' = Al, Ga, In$ und $X = S, Se, Te$ bei Normaldruck in der Chalkopyritstruktur, in der alle Kationen tetraedrisch koordiniert sind^[1]. Unter Druck laufen in diesen Verbindungen Phasenumwandlungen unter Erhöhung der Koordinationszahl der Kationen ab^[2-5]. Ein Vergleich zwischen analogen Kupfer- und Silberverbindungen ergab dabei einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Kationengröße und Koordinationszahl in den Hochdruckphasen. Die gleichartige, tetraedrische Kationenkoordination in den Normaldruckphasen kann auf einen hohen, kovalenten Anteil der Metall-Chalkogen-Bindung und die mittlere Valenzelektronenzahl 4 aller Atome zurückgeführt werden. Dies gab Anlaß zu der Überlegung, wie sich ternäre

Chalkogenide $M^+M^{3+}X_2$ mit Elementen der dritten Hauptgruppe und großen, einfach positiv geladenen Kationen unter Druck verhalten würden. Um kovalente Anteile in der M^+ -Chalkogen-Bindung vernachlässigen zu können, wurden für die Untersuchungen Alkali-thioaluminate, -thiogallate, -thioindate und -thiothallate ausgewählt.

Schon 1869 beschäftigte sich SCHNEIDER mit derartigen Substanzen aus einem Grund, den er gleich zu Anfang seines Artikels "Ueber neue Schwefelsalze"^[6] darlegte:

"Es ist allgemein die Ansicht, dass im Kupferkies und im Buntkupfererz das Eisen als Sesquisulfuret enthalten sei und dass dasselbe darin die Rolle einer schwachen Sulfosäure spiele."

Zur Unterstützung für die Richtigkeit dieser Annahme sollten die von ihm dargestellten Verbindungen $KFeS_2$ und $KBiS_2$ dienen. SCHNEIDER hat in den folgenden Jahren eine Vielzahl ähnlicher Verbindungen synthetisiert und analysiert, darunter auch Thioindate^[7] und Thiothallate^[8]. Er bediente sich dabei einer Methode, die später nahezu völlig in Vergessenheit geriet und erst in den letzten Jahren eine erstaunliche Renaissance erlebte, der Festkörpersynthese aus Salzschnmelzen. Auch eine wichtige Eigenschaft vieler Alkalithiometalate wurde bereits von SCHNEIDER entdeckt: die Fähigkeit, unter Ionenaustausch Reaktionen einzugehen. So fand er, daß das Kalium im $KFeS_2$ durch Silber^[6] und Kupfer^[8] zu ersetzen ist. Aufgrund chemischer Analysen und Überlegungen bewies er, daß in letzterem Fall das Umsetzungsprodukt künstlicher Kupferkies ist, dem daraufhin von ihm erstmals die Formel $CuFeS_2$ zugeschrieben wurde. Erst sehr viel später konnte O'DANIEL^[10] zeigen, daß die Umwandlung $KFeS_2 \rightarrow CuFeS_2$

topotaktisch kontrolliert sein muß, aber keinen einfachen Ionen-austauschprozeß darstellt.

Bezeichnenderweise wurden bis heute die Alkalithiohallate und ähnliche Verbindungen im wesentlichen nur nach strukturellen Gesichtspunkten untersucht^[11-13] und auch die vorliegende Arbeit nahm unter diesem Aspekt ihren Anfang. In der Chemie sah man nach den Arbeiten von SCHNEIDER offensichtlich keine Probleme mehr. So kam es, daß sich die hundert Jahre alten Herstellungsvorschriften bis in unsere Zeit hinein im wesentlichen erhalten haben. Deshalb sei hier kurz aus der Originalarbeit^[8] die Darstellung von $KTlS_2$ zitiert:

"Diese schöne Verbindung wird mit Sicherheit und Leichtigkeit erhalten, wenn man ein Theil Thalliumsulfat (oder Chlorthallium) mit sechs Theilen trockenem, kohlelsauren Kalium und sechs Theilen Schwefel etwa zehn Minuten lang über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt."

Für die eigenen Hochdruckversuche mit Alkalithioindaten und -thallaten wurden zunächst Präparate verwendet, die nach der Methode von SCHNEIDER durch Zusammenschmelzen von Alkalikarbonat, $TlCl$ bzw. In_2O_3 und Schwefel im Gewichtsverhältnis 6:1:6 erhalten wurden. Doch bereits bei der Darstellung ergaben sich Schwierigkeiten. Während bei den Alkalithioindaten die Ausbeute unabhängig von der Schmelzdauer war, konnten bei den Alkalithiothallaten nach längerem Schmelzen keine definierten Produkte mehr isoliert werden. Eine Variation der Darstellungsbedingungen in Anlehnung an eine Vorschrift von HOPPE^[12] brachte keine besseren Ergebnisse. Thiothallate wurden nur erhalten, wenn die Schmelzdauer maximal fünf Minuten betrug. Nach Auslaugen der erkalteten

Schmelzen mit Wasser blieben die Thiothallate in Form sehr kleiner, blättchenförmiger Kristalle zurück, deren Farbe zwischen rotbraun und schwarz variierte. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, daß die unterschiedliche Farbe der Präparate nicht auf unterschiedliche Korngrößen zurückzuführen ist. Dennoch ergab sich zu diesem Zeitpunkt noch kein Anlaß, an der Stöchiometrie der erhaltenen Präparate zu zweifeln. Wie später beschrieben, führten Hochdruckversuche mit diesen Proben zu den erwarteten, neuen Phasen. Die Intensitäten der Röntgeninterferenzen ließen sich jedoch nur dann widerspruchsfrei erklären, wenn man annahm, daß ein Teil der Alkaliionen durch Tl^+ ersetzt ist. Der Grund für diesen Ersatz wurde darin gesehen, daß bei der Darstellung nach SCHNEIDER Thallium(I)-chlorid eingesetzt wird. Das darin enthaltene Thallium müsste bei der Bildung von $KTlS_2$ vollständig zu Tl^{3+} oxidiert werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde von Tl_2O_3 ausgegangen, das mit Schwefel und Alkalikarbonat ähnlich wie In_2O_3 aufgeschlossen wurde. Auch auf diesem Weg gelang es nicht, reines $KTlS_2$ herzustellen. Schließlich stellte sich heraus, daß Reaktionen mit Wasser beim Auslaugen der Schmelze eine entscheidende Rolle spielen. Die Alkalithiothallate sind im Gegensatz zu den Alkalithioindaten gegenüber Wasser nicht stabil. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist der Angriff von Wasser nicht einfach eine Hydrolysereaktion, wie sie etwa bei Thioaluminaten gefunden wird, sondern eine komplizierte Folge von Redoxvorgängen. Nach Kenntnis dieser Reaktionen gelang es dann schließlich auch, die Unstimmigkeiten der Hochdruckversuche bei Alkalithiothallaten zu erklären.

Reine Alkalithiohallate(III) können nur bei völligem Feuchtheitsausschluß erhalten werden. Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich daher mit der Elementarsynthese von Alkalithiohallaten bei Abwesenheit von Wasser und mit differentialcalorimetrischen und röntgenographischen Untersuchungen der Systeme Thallium-Schwefel bzw. Kalium-Thallium-Schwefel zur Klärung des Reaktionsablaufs von $KTlS_2$ mit Wasser. Darüberhinaus wurden Hochdruckumwandlungen der Alkalithiohallate und anderer homologer Verbindungen studiert und die Strukturen der entstandenen Hochdruckphasen röntgenographisch bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß die $TlSe$ -isotypen Hochdruckphasen untereinander ähnliche Werte für das Achsenverhältnis c/a und den Parameter x aufweisen. Dies veranlaßte zu einer ausführlichen Untersuchung der geometrischen Faktoren der $TlSe$ -Struktur und zu einem Vergleich dieser Struktur mit weiteren Verbindungen, denen ein ähnliches Baumuster zugrunde liegt.

B 1. Die Chemie der Alkalithiohallate

B 1.1. Reaktionen in wässrigem Medium und ihre Ergebnisse

In einer ersten Versuchsreihe wurden jeweils 100 mg der nach SCHNEIDER^[7,8] hergestellten Alkalithioindate und -thallate in destilliertem Wasser bzw. in gesättigten Salzlösungen 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Später zeigte sich, daß bereits eine vierstündige Reaktion unter gleichen Bedingungen zu vollständiger Umsetzung führt. Nach Entfernung der flüssigen Phase wurde der zurückgebliebene Rest bei 100°C getrocknet und röntgenographisch, gegebenenfalls auch analytisch untersucht. Wie Tab. 1 zeigt, lassen sich die untersuchten Substanzen nach ihrem Verhalten gegenüber Wasser bzw. wässrigen Salzlösungen in zwei Gruppen einteilen:

Tab. 1: Ergebnisse der Reaktion von Alkalithiohallaten, -indaten und TlInS_2 mit Wasser und gesättigten Salzlösungen unter Rückflußkochen

Eingesetzte Substanz	Zugegebenes Salz	Röntgenographisch nachgewiesene Produkte
KInS_2 ¹⁾	H_2O TlCl	KInS_2 "
RbInS_2 ¹⁾	H_2O TlCl	RbInS_2 "
CsInS_2 ¹⁾	H_2O TlCl	CsInS_2 "
TlInS_2 ³⁾	H_2O KCl	TlInS_2 "
$\beta\text{-TlS}$ ³⁾	H_2O	$\beta\text{-TlS}$
KTlS_2 ¹⁾³⁾	H_2O KCl TlCl	$\alpha\text{-TlS}$ " "
$\text{KTlS}_2\text{-II}$ ²⁾	H_2O	$\text{KTlS}_2\text{-II}$
RbTlS_2 ¹⁾	H_2O	$\beta\text{-TlS}$
CsTlS_2 ¹⁾	H_2O	$\beta\text{-TlS}$

- 1) Die Substanzen wurden nach dem Verfahren von SCHNEIDER durch Zusammenschmelzen von Alkalikarbonat, Schwefel und Tl_2O_3 bzw. In_2O_3 hergestellt.
- 2) Hier handelt es sich um eine Hochdruckphase mit TlSe -Struktur.
- 3) Die Substanzen wurden durch Synthese aus den Elementen hergestellt.

- 1) Verbindungen, die keine Reaktion zeigen und sich nach Versuchsende röntgenographisch nicht von der eingesetzten Substanz unterscheiden. Dazu gehören die Alkalithioindate, TlInS_2 , $\beta\text{-TlS}$ und die Hochdruckmodifikation $\text{KTlS}_2\text{-II}$.
- 2) Verbindungen, die nicht beständig sind und nach Versuchsablauf ein verändertes Guinierdiagramm zeigen. Dazu gehören die Alkalithiothallate.

Während also die Verbindungen der ersten Gruppe auch nach zwölfstündigem Kochen mit Wasser oder gesättigten Salzlösungen nicht angegriffen waren, trat bei Alkalithiothallaten eine Reaktion ein, die in vielen Fällen schon durch eine Farbänderung von hellbraun nach schwarz erkennbar war. Eine röntgenographische Untersuchung der Produkte aus den Reaktionen von RbTlS_2 bzw. CsTlS_2 mit Wasser ergab das bereits seit längerer Zeit bekannte, tetragonale $\beta\text{-TlS}$. Bei KTlS_2 war die Bildung einer neuen Phase zu beobachten, die später als eine durch Fremdionen stabilisierte, zweite TlS-Modifikation identifiziert wurde.

Weitere Aufschlüsse über die chemischen Reaktionen, die zu den röntgenographisch beobachteten, strukturellen Veränderungen führen, ergaben quantitative Analysen. Hierzu wurden in der Festsubstanz nach beendeter Reaktion Kalium, Thallium und Schwefel, in der überstehenden Lösung Kalium und Thallium bestimmt (Kalium und Thallium durch Atomabsorptionsspektroskopie, Schwefel nach Aufschluß mit Natriumperoxid in der Wurzschmitt-Bombe durch Fällung als Bariumsulfat). In Tab. 2 a) sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. Aus ihr ist zu entnehmen, daß die aus der Analyse von der Festsubstanz und überstehender Lösung erhaltene Ge-

samtmenge für Kalium und Thallium sich nur wenig von den Werten des eingesetzten KtI_2S_2 unterscheidet. Kontrollanalysen an Testsubstanzen, z.B. TI_2S , ergaben, daß die Abweichungen im Rahmen der durch Aufschluß- und Bestimmungsverfahren bedingten Analysefehler liegen. Dagegen ergibt sich bei den Schwefelwerten eine Differenz, die nicht allein auf das Fehlen einer Schwefelanalyse der Lösung zurückzuführen ist. Bei der Reaktion von KtI_2S_2 mit Wasser entweicht nämlich ein Gas, das eindeutig als H_2S identifiziert werden konnte. Damit stand fest, daß sich die Restmenge Schwefel, die der aufgeführten Differenz in Tab. 2 a) entspricht, auf eine flüssige und eine gasförmige Phase verteilt. Aufgrund der Beobachtung, daß nach beendeter Reaktion die überstehende Lösung gelb gefärbt war und stark nach H_2S roch, wurde angenommen, daß der Schwefel in der wässrigen Phase in Form von Polysulfid-anionen vorliegt. Diese Annahme fand sich durch charakteristische Reaktionen, wie sie in der Literatur^[14] für Polysulfidlösungen beschrieben sind, bestätigt. So führte das Ansäuern der gelben Lösung zur Bildung von elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff. Die Zugabe von essigsaurer Bleiacetatlösung hatte eine Fällung von PbS und das Verschwinden der gelben Farbe zur Folge. Der in der Literatur^[15] gefundene Hinweis, daß beim Kochen von Kaliumpolysulfidlösungen (Kalium aus KtI_2S_2) neben H_2S auch Thio-sulfat entsteht, veranlaßte zu einer Prüfung auf das angegebene Anion sowie auf Sulfit- und Sulfatanionen. Alle Nachweise fielen jedoch negativ aus. Dieser Tatbestand reicht jedoch nicht aus, um die Anwesenheit von Polysulfidanionen zu widerlegen.

In einem zweiten Ansatz wurde versucht, durch Fällung als PbS die Schwefelmenge in der überstehenden Lösung und in dem bei der

Reaktion entweichenden H_2S quantitativ zu erfassen. Leider führte dieser Versuch zu keinem brauchbaren Ergebnis. Aus diesem Grund findet sich in Tab. 2 a) unter der Spalte Schwefel kein Wert für die nach Kochen von KTlS_2 mit Wasser erhaltene Lösung.

Tab. 2: Analysenwerte der Reaktion von KTlS_2 mit Wasser unter Rückflußkochen

a)

		Einwaage (mg)	K(mg)	Tl(mg)	S(mg)
1	KTlS_2 vor der Reaktion	700.40	89.02	465.35	146.03
2a	Festsubstanz nach der Reaktion	514.10	1.55	447.60	59.33
2b	Wässrige Lösung nach der Reaktion	-	74.98	-	-
3	2a + 2b	-	76.53	447.60	59.33
4	Differenz 1-3	-	12.49	17.75	86.70

b)

	K(%)	Tl(%)	S(%)
KTlS_2	12.7	66.4	20.9
Reaktionsprodukt aus $\text{KTlS}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.3	87.1	11.6
TlS	-	86.4	13.6

Wie sich später herausstellte, war dies zum Verständnis der hier studierten Reaktion auch nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Vielmehr muß als wichtigster Analysenbefund herausgestellt werden, daß das Kalium des eingesetzten KTlS_2 nach der Reaktion mit Wasser praktisch vollständig in die flüssige Phase übergegangen ist. Der verbleibende Festkörper enthielt nur noch 0,3 Gewichtsprozent Kalium (Tab. 2 b))! Demgegenüber war nach der

Reaktion in der überstehenden Lösung kein Thallium nachzuweisen. Entsprechend hatte sich der Thalliumgehalt des verbleibenden Festkörpers auf 87,1% erhöht und liegt damit in der Nähe des für TlS berechneten Wertes. Damit kann das beim Kochen von KTlS_2 mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt als eine neue, durch geringe Kaliummengen stabilisierte TlS-Modifikation aufgefaßt werden, die im Folgenden α -TlS genannt sei.

Überraschend und wichtig ist die Tatsache, daß die beobachteten chemischen Reaktionen völlig gleich ablaufen, wenn KTlS_2 nicht mit Wasser, sondern mit gesättigten Salzlösungen gekocht wird. Unabhängig von der Art des in wässriger Lösung zugesetzten Kations wurde immer die eben erwähnte, fremdionenstabilisierte TlS-Modifikation erhalten. Damit erwies sich auch die zunächst gemachte Annahme, daß die Bildung von TlS beim Kochen von KTlS_2 mit TlCl -Lösung auf einem einfachen Ionenaustauschprozeß beruht, als falsch. Entscheidend ist vielmehr die Umsetzung von KTlS_2 mit Wasser.

Aus diesem Grund wurde bei RbTlS_2 und CsTlS_2 auf ein Kochen mit Salzlösungen verzichtet und nur die Reaktion mit Wasser studiert. Die Ergebnisse sind dabei den mit KTlS_2 erhaltenen sehr ähnlich. Praktisch die gesamte Alkalimenge findet sich nach der Reaktion in der wässrigen Phase, im verbleibenden Festkörper konnten flammenphotometrisch nur noch 0,2 - 0,3 Gewichtsprozent Rb^+ bzw. Cs^+ nachgewiesen werden. Der wesentliche Unterschied zu KTlS_2 besteht darin, daß nach der Reaktion von RbTlS_2 und CsTlS_2 mit Wasser tetragonales TlS erhalten wurde.

B 1.1.1. Ein möglicher Reaktionsablauf für die Bildung von TlS aus Alkalithiohallaten

Die Bildung von TlS bei der Umsetzung von Alkalithiohallaten(III) mit Wasser bedeutet, daß ein Redoxvorgang abgelaufen sein muß.

Aus der Kristallstruktur und dem Diamagnetismus von TlS läßt sich ableiten, daß dieses keine Tl-(II)-Verbindung, sondern ein Tl(I)-Tl(III)-sulfid entsprechend der Formulierung $Tl^+Tl^{3+}S_2$ ist^[16].

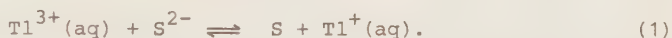
Damit ist es chemisch als ein Tl^+ -Analogon der Alkalithiohallate(III) aufzufassen. Diese Analogie war es ja, die es zunächst nahelegte, seine Bildung beim Kochen der Alkalithiohallate mit TlCl-Lösung als Ionenaustauschprozeß aufzufassen. Die Tatsache, daß seine Bildung aber auch beim Kochen der Thiohallate mit reinem Wasser erfolgt, weist eindeutig darauf hin, daß dabei ein Teil des Tl^{3+} zu Tl^+ reduziert werden muß. Eine Betrachtung der Redoxpotentiale der beteiligten Ionen in wässriger Lösung (Tab.3) verdeutlicht die Situation. Daraus geht hervor, daß Tl^{3+} -Ionen in wässriger Lösung starke Oxidationsmittel sind. So ist aus der analytischen Chemie bekannt, daß Tl(III)-Salzlösungen durch H_2S unter Abscheidung von Schwefel zu Tl(I)-Salzen reduziert werden.

Tab. 3: Redoxpotentiale

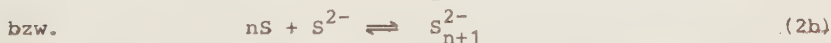
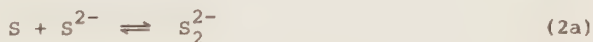
$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$	$E_O = -0.336 \text{ V}$
$Tl \rightleftharpoons Tl^{3+} + 3e$	$E_O = +0.72 \text{ V}$
$Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{3+} + 2e$	$E_O = +1.25 \text{ V}$
$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2e$	$E_O = -0.51 \text{ V}$

Allerdings sind die Zahlenwerte aus Tab. 3 nicht ohne weiteres auf das vorliegende Problem anwendbar. In den Alkalithiohallaten

sind die Tl^{3+} -Ionen tetraedrisch von vier S^{2-} -Ionen umgeben und fest in ein Kristallgitter eingebaut. Dabei besitzt die Thallium-Schwefelbindung mehr kovalenten als ionischen Charakter. Dies zeigt sich z.B. in der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in Wasser. Offensichtlich ist aber Wasser bei Siedetemperatur in der Lage, Bindungen zwischen Thallium und Schwefel unter Gewinn der Hydratationsenergie aufzubrechen, worauf dann sofort eine Redoxreaktion zwischen $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ und Sulfidanionen gemäß Gleichung (1) erfolgt:



Daß $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ den anionisch gebundenen Schwefel ternärer Sulfide zu oxidieren vermag, zeigt folgender Versuch. KInS_2 wurde in einer $\text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ enthaltenden Lösung, die durch Auflösen von Tl_2O_3 in konzentrierter Salpetersäure und anschließender Neutralisation mit Natriumacetat bis $\text{pH} = 7$ hergestellt wurde, zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Während sich mit reinem Wasser, wie vorher schon erwähnt, keine Reaktion zeigte, konnte nun eindeutig die Bildung von H_2S nachgewiesen werden. Als Folgereaktion von (1) kann man sich die in Gleichung (2) formulierte Bildung von Polysulfiden denken:

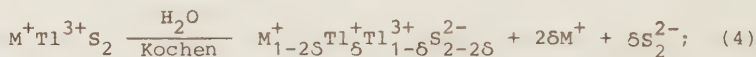


In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Gelbfärbung der überstehenden Lösung nach der Reaktion von KInS_2 mit Wasser hingewiesen, die auf Anwesenheit von Polysulfidanionen zurückzuführen ist.

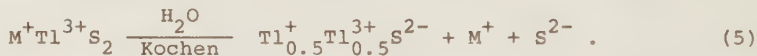
Faßt man die beiden Teilreaktionen (1) und (2a) zusammen, so erhält man folgende Gleichung:



das heißt, daß pro Tl^+ , das aus Tl^{3+} entstanden ist, 2S^{2-} aus der ursprünglichen Substanz austreten. Der Reaktion (3) folgt aller Wahrscheinlichkeit nach ein Austausch von Tl^+ gegen Alkaliionen M^+ . Soll die am Ende entstehende Verbindung elektroneutral sein, so müssen bei der Substitution durch Tl^+ ebensoviel M^+ wie S_2^{2-} das Gitter verlassen. Dies führt zu einer allgemeinen Formulierung der Reaktion nach Gleichung (4):



für $\delta = 0.5$ ergibt sich:



Gemäß Gleichung (5) kommt die Reaktion mit H_2O zum Stillstand, wenn ein der Stöchiometrie von TlS entsprechender Wert für δ erreicht ist, eben $\delta = 0.5$. Eine Bestätigung findet sich in der Stabilität von tetragonalem TlS gegen Wasser. Wie die Analyseergebnisse zeigen, sind die in der Festsubstanz verbleibenden Mengen Alkaliionen so gering, daß sie bei dieser stöchiometrischen Betrachtung nicht ins Gewicht fallen. Für die Frage, welche TlS-Modifikation entsteht, spielen sie aber offenbar eine entscheidende Rolle.

Mit fortschreitender Reaktion verdunkeln sich die Farben der eingesetzten Substanzen von hellbraun nach schwarz. Somit besitzt man schon ein makroskopisches Indiz für den Angriff von Wasser auf Alkalithiothallate. Es stellte sich heraus, daß diese bereits

bei längerem Stehenlassen an der Luft eine dunklere Farbe bekommen, so daß angenommen werden muß, daß eine Reaktion mit Wasser nicht erst bei Siedetemperatur einsetzt, sondern bereits durch Luftfeuchtigkeit in Gang gebracht wird. Der Unterschied besteht nur in der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Endstadium erreicht wird. Daß bei den homologen Indiumverbindungen keine derartigen Reaktionen zu beobachten sind, liegt an der geringen Stabilität der Oxidationsstufe +1 für Indium.

B 1.2. Reaktionen in der Schmelze und ihre Ergebnisse

Nach den Kenntnissen über die Reaktion von Alkalithiohallaten in Wasser war nun die Frage zu klären, wie sich diese Substanzen in Schmelzen verhalten, in denen Tl-(I)-Verbindungen zugegen sind. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei der Darstellungsmethode von SCHNEIDER^[8] zur Gewinnung von Alkalithiohallaten von Tl-(I)-chlorid ausgegangen wird. Dies wirft zwangsläufig die Frage auf, ob nicht bereits in den Schmelzen Reaktionen ablaufen, die zu einer von $KTlS_2$ abweichenden Stöchiometrie führen. Zur Untersuchung dieses Problems wurden neben den Alkalithiohallaten auch die entsprechenden Indate zu Vergleichszwecken herangezogen.

Bevor im einzelnen auf die Ergebnisse der in Tab. 4 aufgeführten Reaktionen eingegangen wird, sei zunächst die Methode zur Erzeugung der dafür notwendigen Schmelzen und ihre weitere Behandlung zur Isolierung der Reaktionsprodukte beschrieben. Die Reaktanten wurden in evakuierten Quarzampullen auf 600°C zur Schmelze erhitzt, dort ca. eine Stunde belassen und anschließend zwei Tage

bei 200°C getempert. Die Einwaage der vorgelegten Substanzen bewegte sich dabei zwischen 50 und 100 mg. Die zugegebene Menge an TlCl bzw. Alkalichlorid wurde so gewählt, daß ein geringer Überschuß an einwertigen Kationen gegenüber der vorgelegten Substanz vorhanden war.

Tab. 4: Zusammenstellung der Reaktionen von Alkalithiohallaten, -indaten, TlS und TlSe mit TlCl bzw. Alkalichloriden in der Schmelze

Eingesetzte Substanz	Zugegebene Substanz	Röntgenographisch nachgewiesene Produkte	Nach Behandlung mit Wasser
KInS ₂ ¹⁾	TlCl	TlInS ₂	TlInS ₂
RbInS ₂ ¹⁾	TlCl	TlInS ₂	TlInS ₂
CsInS ₂ ¹⁾	TlCl	TlInS ₂	TlInS ₂
KTlS ₂ ¹⁾²⁾	TlCl	TlCl + α-TlS	α-TlS
RbTlS ₂ ¹⁾	TlCl	TlCl + α-TlS + βTlS	β-TlS
CsTlS ₂ ¹⁾	TlCl	TlCl + α-TlS + βTlS	β-TlS
TlS ²⁾	KCl RbCl CsCl	Ähnlich, abgeschrecktem TlS	α-TlS α-TlS α-TlS
TlSe ²⁾	KCl	"TlSe"	"TlSe"

1) Substanzen, nach der Methode von SCHNEIDER hergestellt.

2) Substanzen, durch Elementsynthese hergestellt.

Nach Abkühlen der Schmelzen wurde bei den Ansätzen mit Alkalithiohallaten und TlS sofort nach Pulverisieren der erkalteten Schmelze Guinieraufnahmen gemacht, wobei TlCl bzw. das entspre-

chende Alkalichlorid auf einer Vergleichsspur aufgetragen wurde. Auf diese Weise konnte man die Beugungslinien, die von den zugesetzten Substanzen herrühren, in dem Liniendiagramm der erhaltenen Produkte schnell erkennen und eliminieren.

Im Falle der Thioindate wurden die erstarrten, pulverisierten Schmelzen solange mit heißem Wasser behandelt, bis alles überschüssige TlCl entfernt war, und dann Guinieraufnahmen gemacht. Dieses Vorgehen findet seine Berechtigung in der bereits erwähnten Stabilität von Thioindaten gegenüber Wasser und wässrigen TlCl -Lösungen. Demgegenüber wird aus Schmelzen von TlCl mit Alkalithioindaten immer die Verbindung TlInS_2 isoliert.

KTlS_2 ergibt in der Schmelze mit TlCl die Phase $\alpha\text{-TlS}$, während bei RbTlS_2 und CsTlS_2 α - und $\beta\text{-TlS}$ entstehen, über deren Mengenverhältnis zueinander jedoch nichts ausgesagt werden kann.

Nach der Reaktion von TlS mit Alkalichloriden zeigt das Röntgendiagramm der entstandenen Produkte große Ähnlichkeit mit dem, das beim Abschrecken von tetragonalem TlS entsteht. Eine Bildung von Alkalithiohallaten war nicht zu beobachten. Wie sich später zeigte, läßt sich durch Tempern solcher Proben unter 100°C die Bildung der Phase $\alpha\text{-TlS}$, über 100°C die Bildung von tetragonalem $\beta\text{-TlS}$ erreichen. Aus diesem Grund wurden die aus den Schmelzen erhaltenen Produkte kurz unterhalb der Siedetemperatur mit Wasser behandelt und somit überschüssiges Alkalichlorid entfernt. Eine Reaktion von TlS mit Wasser war nicht zu befürchten, wie frühere Versuche zeigten.

In Tab. 4 finden sich die Resultate der Reaktionen in der Schmelze und die nach Behandlung mit Wasser erhaltenen Produkte getrennt aufgeführt. Tatsächlich bildete sich aus den Ansätzen von TlS mit Alkalichlorid durch Kochen der pulverisierten Schmelze mit Wasser α -TlS. Ein ähnliches Vorgehen bei den Alkalithiothallaten führte zu TlCl-freien Produkten ohne Bildung von Polysulfidlösungen oder H_2S , wie sie bei der Reaktion mit Wasser allein auftreten. Dabei wurde im Fall von $KTlS_2$ die Phase α -TlS erhalten, bei $RbTlS_2$ und $CsTlS_2$ jedoch nur noch tetragonales TlS. Offenbar reichen hier die genannten Temperaturen bereits aus, um durch Rb^+ oder Cs^+ stabilisiertes α -TlS in die tetragonale Modifikation umzuwandeln.

Die Reaktion von TlSe mit KCl kann röntgenographisch nicht verfolgt werden, da $KTlSe_2$ bereits TlSe-Struktur mit ähnlichen Gitterkonstanten wie TlSe besitzt. Die für den Übergang von TlSe zu $KTlSe_2$ berechneten Intensitätsveränderungen der Röntgeninterferenzen sind für eine Verfolgung der Reaktion zu gering. Immerhin ergab sich aus einigen Versuchen, daß bei TlSe durch Behandlung mit Alkalihalogenidschmelzen kein Übergang in eine monokline Phase bewirkt wird.

Um eine Vorstellung darüber zu bekommen, wie groß der Kaliumgehalt der Phase α -TlS ist, die aus der Reaktion von TlS und KCl in der Schmelze entsteht, wurden Analysen durchgeführt. Eingewogene Mengen KCl und TlS wurden in einer evakuierten Quarzampulle auf $600^\circ C$ erhitzt, dort eine Stunde belassen und anschließend zwei Tage bei $200^\circ C$ getempert. Nach Erkalten der Schmelze wurde diese aus der Quarzampulle isoliert und pulverisiert. Anschließend wurde

die Festsubstanz solange mit Wasser behandelt, bis überschüssiges KCl in Lösung gegangen war. Die entstandene, wässrige Lösung war farblos und roch nicht nach H_2S . Damit war eine Bildung von Polysulfiden ausgeschlossen. Die aus der Reaktion erhaltene Festsubstanz wurde quantitativ auf Kalium, Thallium und Schwefel, die Lösung auf Thallium und Kalium untersucht. Tab. 5 a) zeigt die Ergebnisse. In Tab. 5 b) werden die Elementangaben in Prozent von TlS und dem erhaltenen Festkörper gegenübergestellt. Daraus geht hervor, daß nahezu das gesamte Kalium in der Lösung gefunden wurde. Die Festsubstanz weist einen Kaliumgehalt von 0.02 Gewichtsprozent auf und besitzt das Guinierdiagramm von α -TlS. Der Verlust an Kalium, Thallium und Schwefel beruht auf der Schwierigkeit, die entstandene Schmelze vollständig aus der Quarzampulle zu isolieren und den Festkörper nach Behandlung mit Wasser quantitativ zurückzuerhalten. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß offenbar nur sehr geringe Mengen Kalium bei der Reaktion von TlS mit KCl in der Schmelze in TlS eingebaut worden sind.

Tab. 5: Analysenwerte der Reaktion TlS + KCl in der Schmelze

a)

		Einwaage (mg)	K(mg)	Tl(mg)	S(mg)
1	TlS vor der Reaktion	697.4	-	602.82	94.58
2	KCl vor der Reaktion	71.9	37.71	-	-
3a	Festsubstanz nach der Reaktion	672.8	0.12	552.4	83.8
3b	Lösung nach der Reaktion	-	35.24	-	-
4	3a + 3b		35.36	552.4	83.8
5	Differenz 1-4 bzw. 2-4		-2.35	50.42	10.78

b)

	K (%)	Tl (%)	S (%)
Festschubstanz nach der Reaktion	0.02	82.1	12.5
TlS	-	86.4	13.6

Ein Vergleich der in Schmelze und in Lösung erhaltenen Produkte läßt bei den Alkalithioindaten deutliche Unterschiede erkennen. Im ersten Fall entsteht durch Zugabe von TlCl als Produkt TlInS₂, während in Lösung keine Reaktion festzustellen war. Bei den Alkalithiohallaten erhält man in beiden Fällen durch Fremdionen stabilisiertes TlS. Der Unterschied liegt hier im Reaktionsmechanismus. In wässriger Lösung sind Redoxreaktionen die Ursache für die Bildung von TlS und ein Zusatz von TlCl hat keinen Einfluß auf das entstehende Produkt. In der Schmelze müssen die Dinge jedoch anders liegen. Die Bildung von TlInS₂, hängt eindeutig mit der Zugabe von TlCl zu Alkalithioindaten zusammen und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Eine Reaktion in Umkehrung der Gleichung (6) war nicht zu beobachten. Aus TlInS₂ können auch in der Schmelze durch Zugabe von Alkalichloriden keine Alkalithioindate gewonnen werden.

Bei den Alkalithiohallaten sind die Verhältnisse ähnlich, nur daß in der Gleichung die Bildung eines fremdionenstabilisierten TlS berücksichtigt werden muß in der Form:



Die hier formulierte Phase $M_{1-\delta}^{+}Tl_6^{+}Tl^{3+}S_2^{2-}$ ist sowohl von der Seite der Alkalithiohallate, als auch von TlS her zugänglich, jedoch mit dem Unterschied, daß im letzteren Fall der Wert δ größer und damit der Alkaligehalt geringer ist. Damit ist erwiesen, daß der Ersatz von Alkaliionen gegen Tl^{+} fast vollständig, der von Tl^{+} gegen Alkaliionen dagegen nur minimal abläuft.

Es galt nun noch einen Anhaltspunkt dafür zu finden, daß in der Schmelze kein Redoxmechanismus ähnlich dem in wässrigen Lösungen abläuft. Wäre dies der Fall, dann müßte TlS aus $KTlS_2$ ohne Zusatz von $TlCl$ entstehen. Reines $KTlS_2$ wurde einen Tag lang in einer evakuierten Quarzampulle in der Schmelze gehalten, anschließend abgeschreckt und röntgenographisch untersucht. Das Guinierdiagramm zeigte keine Veränderung gegenüber dem der Ausgangssubstanz und eine Bildung von TlS konnte nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich über die Reaktionen von Alkalithiohallaten in Wasser und in Schmelzen sagen:

- 1) Durch Kochen mit Wasser entsteht unabhängig vom Salzzusatz alkaliionenstabilisiertes TlS in verschiedenen Modifikationen. Im Falle von $KTlS_2$ entsteht monoklines α - TlS , im Falle von $RbTlS_2$ und $CsTlS_2$ tetragonales β - TlS . Der in den Alkalithiohallaten enthaltene Schwefel wird dabei von Tl^{3+} unter Bildung von Tl^{+} teilweise zu Polysulfid oxidiert.
- 2) In Schmelzen ist ein fast vollständiger Ersatz von Alkaliionen gegen Tl^{+} möglich. Im Fall von $KTlS_2$ erhält man monoklines α - TlS , im Fall von $RbTlS_2$ und $CsTlS_2$ α - TlS und β - TlS . Der Umstand, daß nach der Methode von SCHNEIDER aus $TlCl$, Alkalikarbonat und Schwefel trotzdem $KTlS_2$, wenn auch nicht

rein, erhalten wurde, ist durch die Anwesenheit einer sechsfachen Menge Schwefel gegenüber $TlCl$ zu erklären. Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß in solchen Schmelzen im Gegensatz zu wässrigen Lösungen der Schwefel gegenüber Tl^+ als Oxidationsmittel auftritt.

- 3) Der Ersatz von Tl^+ gegen Alkaliionen ist sehr gering (0.02 Gewichtsprozent). Man erhält, ausgehend von TlS , durch Zugabe von Alkalichloriden immer die Phase α - TlS .

B 1.3. Reindarstellung der Alkalithiohallate (III)

Die bis jetzt geschilderten Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich, daß bei der Herstellung von Alkalithiohallaten in der Schmelze kein Tl^+ vorhanden sein darf und in Abwesenheit von Wasser oder Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden muß. Dies spricht ganz gegen die Methode von SCHNEIDER^[8] und auch gegen das von HOPPE^[12] modifizierte Verfahren. In beiden Fällen wird nämlich von $TlCl$ ausgegangen und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Reindarstellung von Alkalithiohallaten von den Elementen ausgegangen und die Synthese unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente dabei eine Ampulle aus Pyrexglas, wie sie in Abb.1 dargestellt ist.

Unter Vakuum destilliertes Alkalimetall wurde zusammen mit Thallium in stöchiometrischer Menge in Teil A vorgelegt, Teil B mit der nötigen Menge Schwefel in kompakter Form beschickt und hierauf die Ampulle unter Hochvakuum zugeschmolzen. Die Trennwand in der

Ampulle diente dazu, Thallium und Alkalimetall unter Erwärmen legieren zu können, ohne daß eine heftige Reaktion mit Schwefel stattfindet. Nach erfolgter Legierungsbildung wurde der Schwefel von Teil B in Teil A geschüttelt, die Probe in einem Ofen langsam auf 500°C hochgeheizt und anschließend drei Tage bei 300°C getempert. Es wurden in allen Fällen kristalline Proben erhalten, die beim Zerreiben gelb-orange Farbe bekamen.

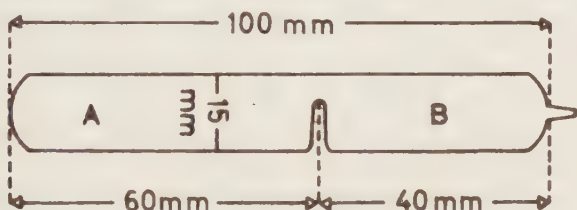


Abb. 1: Reaktionsgefäß zur Darstellung von Alkalithiohallaten.

Das Beschicken des Reaktionsgefäßes und die weitere Handhabung der Produkte wurde in einer Glovebox mit Argonatmosphäre vorgenommen. Die erhaltenen Substanzen wurden sowohl analytisch als auch röntgenographisch untersucht. Über das Analysenverfahren und die röntgenographische Charakterisierung wird ausführlich in Abschnitt B 2.1.1. und B 2.1.2. im Zusammenhang mit anderen, homologen Verbindungen berichtet. Die bei Analysen und Indizierung erhaltenen Werte für die Alkalithiohallate sind zusammen mit den Werten für die übrigen, in dieser Arbeit untersuchten Substanzen in Tab. 6 und Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 6: Analysenergebnisse der Ausgangssubstanzen

Substanz	M ⁺		M ³⁺		X	
	ber. %	gef. %	ber. %	gef. %	ber. %	gef. %
KAlS ₂	30.0	32.4	20.7	20.4	49.3	45.9
KGaS ₂	22.6	24.2	40.3	39.5	37.1	35.7
TlAlS ₂	69.2	67.0	9.1	9.4	21.7	21.3
TlGaS ₂	60.4	57.3	20.6	21.1	19.0	18.7
TlAlSe ₂	52.5	52.4	6.9	7.8	40.6	-
TlGaSe ₂	47.3	44.6	16.1	16.0	36.6	-
KInS ₂	17.9	17.2	52.6	52.5	29.4	28.1
RbInS ₂	32.3	35.7	43.4	43.2	24.3	23.3
CsInS ₂	42.7	44.3	36.8	37.6	20.6	20.1
KTlS ₂	12.7	13.9	66.5	64.9	20.8	21.4
RbTlS ₂	24.2	23.3	57.7	59.2	18.1	19.0
CsTlS ₂	33.1	32.3	50.9	50.1	16.0	16.5

Tab. 7: Gitterkonstanten der Ausgangssubstanzen

Verbindung	a (pm)		b (pm)		c (pm)		β (°)	
	Lit.	gef.	Lit.	gef.	Lit.	gef.	Lit.	gef.
KAlS ₂	-	1040	-	1030	-	1492	-	100.2
KGaS ₂	-	1043	-	1041	-	1481	-	100.1
TlAlS ₂	1028	1028	1026	1027	1515	1521	100.0	99.8
TlGaS ₂	1040	1030	1040	1039	1517	1521	100.0	100.0
TlAlSe ₂	1074	1075	1066	1067	1546	1544	100.0	99.6
TlGaSe ₂	1077	1076	1077	1077	1562	1563	100.0	99.9
KInS ₂	1116	1105	1088	1098	1564	1504	103.0	100.7
RbInS ₂	1109	1097	1110	1112	1564	1513	100.0	98.3
CsInS ₂	1131	1123	1114	1117	1608	1646	101.0	100.1
KTlS ₂	1116	1115	1112	1112	1586	1506	102.0	100.9
RbTlS ₂	1107	1123	1130	1120	1589	1572	101.0	100.0
CsTlS ₂	1132	1134	1138	1131	1599	1648	100.0	100.1

B 1.4. Die Phase α -TlS und Verbindungsbildung im System Kalium-Thallium-Schwefel

Bei der Reaktion von Alkalithiohallaten mit Wasser und bei Reaktionen von TlS mit Alkalichloriden in der Schmelze entstehen Phasen, die als α -TlS bzw. als β -TlS bezeichnet wurden. Wie durch Analysen belegt wurde, handelt es sich bei α -TlS um eine durch geringe Mengen (0.3 Gewichtsprozent) Alkaliionen stabilisierte Modifikation von TlS, der die Stöchiometrie $K\text{Tl}_{49}\text{S}_{50} = K_{0.04}^+ \text{Tl}_{0.96}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$ zukommt.

DSC-Untersuchungen und Temperversuche mit α -TlS ergaben, daß es sich um eine metastabile Modifikation handeln muß, die bei 130°C in die thermodynamisch stabile Modifikation β -TlS übergeht. Diese war bereits durch HAHN^[16] röntgenographisch genau charakterisiert worden (Raumgruppe: I4/mcm; $a = 777$ pm, $b = 679$ pm).

Leider gelang es nicht, von α -TlS Einkristalle zu isolieren, so daß die röntgenographischen Untersuchungen auf Pulvermethoden beschränkt werden mußten. Das Guinierdiagramm zeigte in Lage und Intensität der Interferenzen Ähnlichkeiten zu den Guinierdiagrammen der Alkalithiohallate. Es gelang, die Guinieraufnahme unter Annahme einer monoklinen Elementarzelle mit $a = 1111$ pm, $b = 1108$ pm, $c = 1508$ pm und $\beta = 101^\circ$ vollständig zu indizieren. Ein Vergleich von berechneten und beobachteten d -Werten findet sich in Tab. 21, Abschnitt D. Die mit diesen röntgenographischen Daten errechnete Dichte $d_{\text{röntg}} = 6.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ stimmt gut mit der pyknometrisch bestimmten Dichte $d_{\text{pyk}} = 6.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ überein, ein

wichtiges Argument für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Indizierung. Sieht man von den 0.3 Gewichtsprozent Kalium in α -TlS ab, so kann man von einem monoklinen TlS sprechen. Ein solches wurde 1939 von KETELAAR^[17] erwähnt, aber niemals genauer beschrieben.

Die Ähnlichkeit der monoklinen Elementarzellen von α -TlS und Alkalithiohallaten warf die Frage auf, ob im System KTlS_2 -TlS Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{K}_{1-\delta}^+ \text{Tl}_\delta^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$ existieren. Daneben wurden auch Zusammensetzungen der Art $\text{K}_{1-2\delta}^+ \text{Tl}_\delta^+ \text{Tl}_{1-\delta}^{3+} \text{S}_{2-2\delta}$ untersucht, um festzustellen, ob eine Formulierung der Reaktion von KTlS_2 mit Wasser im Sinne der Gleichung (4), Seite 26 gerechtfertigt ist. Im Prinzip jedoch unterscheiden sich beide erwähnten Stöchiometrien nicht. $\text{K}_{1-\delta}^+ \text{Tl}_\delta^+ \text{Tl}_{1-\delta}^{3+} \text{S}_{2-2\delta}$ läßt sich nämlich durch Multiplikation mit $1/(1-\delta)$ in die Form $\text{K}_{1-\delta}^+ \text{Tl}_\delta^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$ überführen. Trotzdem wird anschließend bei der Schilderung von DSC-Untersuchungen eine Unterteilung nach beiden Stöchiometriearten vorgenommen, weil die beobachteten Ergebnisse Unterschiede aufweisen, die dies erforderlich machen.

Zur Darstellung der genannten Phasen wurden die jeweils notwendigen Mengen TlS und KTlS_2 in Quarzampullen eingewogen und diese unter Vakuum zugeschmolzen. Hierauf wurden die Ampullen in einem Muffelofen auf 600°C erhitzt, dort eine Stunde belassen und dann bei 200°C eine Woche getempert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Proben in einer Glovebox unter Argon isoliert, pulverisiert und anschließend röntgenographisch und mit dem Differential-Scanning-Calorimeter (Fa. Perkin Elmer) untersucht.

Zunächst wurden DSC-Messungen an den reinen Substanzen β -TlS und KTlS_2 vorgenommen und mit Literaturangaben verglichen. Danach war ein kongruentes Schmelzen von β -TlS nicht zu erwarten. Nach HANSEN^[18], der als erster ein Phasendiagramm des Systems Thallium-Schwefel erstellte, zersetzt sich β -TlS peritektisch unter Bildung von Tl_4S_3 , das wiederum einer peritektischen Zersetzung zu Tl_2S unterliegt. Tl_2S ist die einzige Phase im System Thallium-Schwefel, die kongruent bei 455°C schmilzt. Demnach können die beim Aufheizen von TlS erhaltenen, endothermen DSC-Peaks bei 246°C und 290°C den peritektischen Zersetzungen von TlS und Tl_4S_3 , der Peak bei 400°C dem Schmelzpunkt von Tl_2S zugeschrieben werden.

Über DSC-Messungen an KTlS_2 war in der Literatur nichts bekannt. Eigene Untersuchungen zeigten, daß die Aufheizkurve bei ca. 230°C in exothermer Richtung abzudriften begann und erst bei 467°C ein starker endothermer Peak zu beobachten war. Die Guinieraufnahme der nach Abkühlen isolierten Probe zeigte Ähnlichkeit mit dem Guinierdiagramm von Tl_2S , womit eine Zersetzung von KTlS_2 stattgefunden haben muß. Dieser Befund steht im Widerspruch zu dem bereits erwähnten Versuchsergebnis, das beim Aufheizen von KTlS_2 in einer evakuierten Quarzampulle auf 1000°C und anschließendem Abschrecken erhalten wurde. Der Grund für die unterschiedlichen Resultate ist in der Probenpräparation zu suchen. Im Fall der evakuierten Quarzampulle kann aus der Verbindung entwichener Schwefel beim Abkühlen wieder zurückreagieren, so daß an der eingesetzten Substanz keine stöchiometrischen Änderungen auftreten. Bei DSC-Untersuchungen befindet sich die Probe jedoch in kleinen, mechanisch verschlossenen Aluminiumkapseln,

die einem Stickstoffstrom ausgesetzt sind. Entweicht in solchen Fällen aus einer Substanz Schwefel, so wird dieser durch den Stickstoffstrom sofort abtransportiert. KTlS_2 gibt beim Aufheizen im DSC offensichtlich Schwefel unter Bildung eines Systems aus Kalium Thallium und Schwefel ab, das sich röntgenographisch kaum von Tl_2S unterscheidet. KTlS_2 schmilzt also unter DSC-Bedingungen, ebenso wie TlS , nicht kongruent.

DSC-Messungen an $\alpha\text{-TlS}$ (aus KTlS_2 und Wasser) führten zu einem Diagramm, das dem von tetragonalem $\beta\text{-TlS}$ sehr ähnlich war. So wurden Peaks bei 246°C und 290°C aus den bei $\beta\text{-TlS}$ geschilderten Gründen erhalten. Zusätzlich dazu aber war ein breiter, exothermer Peak, der seinen Anfang bei 138°C nahm, zu beobachten. Röntgenaufnahmen zeigten, daß nach diesem Peak tetragonales $\beta\text{-TlS}$ vorliegt. Die Modifikationsumwandlung ist irreversibel. Dies läßt sich daraus schließen, daß kein Peak mehr bei 130°C erscheint, wenn dieselbe Probe nach Abkühlen nochmals über 130°C erwärmt wird.

B 1.4.1. Proben mit der Stöchiometrie $\text{K}_{1-\delta}^+\text{Tl}_\delta^+\text{Tl}^{3+}_2\text{S}_2$ ($0.1 \leq \delta \leq 0.98$)

Nach Kenntnis der DSC- und Guinierdiagramme von $\alpha\text{-TlS}$, $\beta\text{-TlS}$ und KTlS_2 konnte die Untersuchung der oben genannten Mischungen begonnen werden. Alle Substanzgemenge zeigten nach der Reaktion im Ofen unter dem Mikroskop einheitliches Aussehen. Die Guinierdiagramme der Zusammensetzungen mit $\delta = 0.98$, 0.9 und 0.8 gleichen vollkommen dem von $\alpha\text{-TlS}$, die restlichen mehr dem von KTlS_2 . Die röntgenographischen Aufnahmen lassen nicht erkennen, ob es sich um homogene Phasen mit einer Phasenbreite oder um heterogene

Phasengemische handelt, da $\alpha\text{-TlS}$ und KTlS_2 fast identische Guinieraufnahmen besitzen. Eine Entscheidung darüber wurde von DSC-Messungen erwartet. Leider besitzen bereits die reinen Phasen des pseudobinären Systems TlS-KTlS_2 keinen kongruenten Schmelzpunkt. Dadurch treten bei DSC-Aufheizkurven mehrere endotherme Peaks auf, die wegen der noch nicht restlos geklärten Verhältnisse im System Thallium-Schwefel nicht eindeutig interpretiert werden können. Somit konnten auch die DSC-Messungen keine Klärung über die Beschaffenheit der vorliegenden Proben bringen. Folglich wird hier nur in beschreibender Weise von den DSC-Diagrammen berichtet und diese mit denen der reinen Substanzen verglichen.

Die Probe mit $\delta = 0.98$ zeigt, ähnlich wie bei TlS , beim Aufheizen im DSC zwei endotherme Peaks, einen großen, schmalen bei 251°C und einen kleinen, breiten bei 292°C . Bei $\delta = 0.1$ sind die DSC-Signale bei 251°C und 295°C gleich groß und breit. Die Probe mit einem Thalliumgehalt von $\delta = 0.2$ zeigt bei 251°C kein Signal mehr und bei 297°C nur noch eine kleine Erhebung. Das Diagramm von $\delta = 0.3$ ähnelt dem von $\delta = 0.2$ mit dem Unterschied, daß ein endothermer Peak nun bei 299°C erscheint. Im Fall $\delta = 0.4$ ist nur noch eine kleine Erhebung bei 302°C erkennbar. Bei der Stöchiometrie $\text{K}_{0.5}^+\text{Tl}_{0.5}^+\text{Tl}_{0.1}^{3+}\text{S}_2$ ist kein Signal mehr beim Aufheizen zu beobachten. Dafür sind Ähnlichkeiten zwischen der Abkühlkurve dieser Probe und der von KTlS_2 zu entdecken. Die Probe mit $\delta = 0.6$ verhält sich schon andeutungsweise wie KTlS_2 . Ein schwacher, breiter Peak bei 449°C ist zu erkennen. Dieser wird bei den Proben mit steigendem Wert für δ zusehends schmaler und größer. Das DSC-Diagramm von $\text{K}_{0.9}^+\text{Tl}_{0.1}^+\text{Tl}_{0.1}^{3+}\text{S}_2$ gleicht völlig dem

von KTlS_2 . Aus diesen Beobachtungen läßt sich entnehmen, daß die Proben mit $\delta = 0.98 - 0.4$ bei Zufuhr von Wärme in ähnlicher Weise wie TlS reagieren, wobei mit abnehmendem δ auch die charakteristischen DSC-Signale für TlS immer kleiner werden bis sie bei $\delta = 0.5$ vollkommen verschwunden sind. Ab dieser Stöchiometrie beginnen sich die Mischungen wie KTlS_2 zu verhalten, wobei die Ähnlichkeit mit fallendem Wert von δ wächst.

B 1.4.2. Proben mit der Stöchiometrie $\text{K}_{1-2\delta}^+ \text{Tl}_{1-\delta}^+ \text{Tl}_{1-\delta}^{3+} \text{S}_{2-2\delta}$
 $(0.05 \leq \delta \leq 0.45)$

Eine mikroskopische Untersuchung der aus den verschiedenen Ansätzen erstarrten Schmelzen zeigte keine Inhomogenitäten. Auch röntgenographisch waren keine Anhaltspunkte für das Vorliegen von Phasengemischen festzustellen. Die Gründe dafür wurden im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Die Guinierdiagramme der Ansätze von $\delta = 0.45$ bis $\delta = 0.30$ gleichen dem von $\alpha\text{-TlS}$, die restlichen dem von KTlS_2 . Die Systeme mit $0.35 \leq \delta \leq 0.45$ erwiesen sich bei Temperaturerhöhung als metastabil. Bei 130°C erhält man einen endothermen DSC-Peak, nach dem sich röntgenographisch die Phasen $\alpha\text{-TlS}$ und $\beta\text{-TlS}$ nachweisen lassen. Tempert man solche Proben lange genug bei 130°C , dann läßt sich eine vollständige Umwandlung in tetragonales $\beta\text{-TlS}$ erzielen. Nach diesem Peak gleichen die DSC-Kurven der von tetragonalem $\beta\text{-TlS}$. Die Systeme mit $0.05 \leq \delta \leq 0.30$ verhalten sich ähnlich wie KTlS_2 . Bei den Aufheizkurven im DSC ist ein endothermer Peak bei 472°C zu beobachten, der mit fallendem Wert von δ an Intensität gewinnt.

Erstaunlich und zugleich schwierig zu deuten ist der beobachtete endotherme Peak bei 130°C , der bei den vorher beschriebenen Ansätzen der Stöchiometrie $\text{K}_{1-\delta}^{+}\text{Tl}_{\delta}^{+}\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ nicht auftrat. Eine Erklärung dafür kann darin zu finden sein, daß Inhomogenitätsbereiche verschiedener Art und Größe in den untersuchten Proben vorlagen, die röntgenographisch zwar nicht zu erkennen waren, jedoch verschiedenartige Reaktionen bei Zufuhr von Wärme hervorriefen. Dadurch wirken die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen in sich nicht konsistent. Trotzdem lassen sich mit Sicherheit folgende Aussagen machen:

- 1) Im System $\text{TlS}-\text{KTlS}_2$ existieren Phasen, die dasselbe Guinierdiagramm besitzen wie KTlS_2 und bei der differentialkalorimetrischen Untersuchung ähnliches Verhalten zeigen. Demzufolge reagiert ein KTlS_2 , dessen Kalium zu 10% durch Tl^{+} ersetzt ist, thermisch ähnlich wie das reine Produkt und zeigt ein ähnliches Guinierdiagramm. Dies kann als Erklärung dafür angesehen werden, daß die veränderte Stöchiometrie der Alkalithioallate, die nach dem Verfahren von SCHNEIDER^[8] hergestellt waren, nicht sofort erkannt wurde.
- 2) $\alpha\text{-TlS}$ entsteht nicht nur durch Rückflußkochen von KTlS_2 mit Wasser, sondern auch durch Reaktion von 0.02 Mol KTlS_2 mit 1.96 Mol TlS zu $\text{K}_{0.02}^{+}\text{Tl}_{0.98}^{+}\text{Tl}_{0.98}^{3+}\text{S}_2$ und besitzt eine erhebliche Phasenbreite.

B 1.5. Die Polymorphie des TlS

Die bisher geschilderten Versuche ergaben, daß sich monoklines TlS immer dann bildet, wenn geringe Mengen Kalium im Kristallgitter eingebaut werden. Ein Hinweis darauf, daß sich monoklines TlS auch ohne Stabilisierung durch Alkaliionen bilden kann, findet sich bereits in der schon früher zitierten Arbeit von KETELAAR^[17]. Allerdings wurden keine Darstellungsbedingungen und kristallographischen Daten dazu veröffentlicht. Im Jahre 1975 berichteten J. TUDO, B. DERMIGNY und B. JOLIBOIS^[19] bei einer Untersuchung des Thallium-Schwefel-Systems von einem α -TlS, das aus Tl_2S und Schwefel bei Temperaturen unter $100^\circ C$ entsteht. In der Arbeit war auch eine Tabelle mit d-Werten und abgeschätzten Intensitäten enthalten, die gut mit den Werten übereinstimmten, die für das aus $KTlS_2$ und Wasser entstandene Produkt ausgemessen wurden. Dies gab Anlaß, der Reaktion von Tl_2S mit Schwefel nachzugehen.

In einer Simon-Guinier-Kamera^[20] mit Heizzusatz wurde ein Quarzmarkröhrchen, das Tl_2S und Schwefel im Molverhältnis 1:1 enthielt und evakuiert wurde, von $100^\circ C$ bis $150^\circ C$ erhitzt und durch Röntgenaufnahmen der Reaktionsablauf kontinuierlich verfolgt. Auf dem Guinierfilm war in dem Bereich von $100^\circ C$ bis knapp unter $150^\circ C$ die monokline Phase zu erkennen, die nach $150^\circ C$ in eine tetragonale Modifikation überging. Die monokline Phase war auch zu erhalten durch ein Aufheizen von Tl_2S und Schwefel im Molverhältnis 1:1 bis zur Schmelze, schnelles Abschrecken in kaltem Wasser, Pulverisieren des entstandenen Produktes und anschließendes einwöchiges Tempern bei $60^\circ C$.

Tempert man die so erhaltene monokline Phase bis 130°C einen Tag lang, so wandelt sie sich irreversibel in tetragonales TlS um. Erst ein erneutes Erhitzen zur Schmelze und anschließendes Tempern bei 60°C führt wieder zur monoklinen Phase. Die Irreversibilität der Umwandlung von monoklin in tetragonal wurde auch bei dem Produkt aus KTlS_2 und Wasser beobachtet.

Demnach existiert TlS in zwei Modifikationen, die in verschiedenen Temperaturbereichen stabil sind, monoklines α -TlS und tetragonales β -TlS. Bemerkenswert ist hier die Tatsache, daß β -TlS als Hochtemperaturmodifikation um 12% dichter ist als die Tieftemperaturmodifikation α -TlS. Im Normalfall besitzt die bei tieferen Temperaturen stabile Modifikation die höhere Dichte. Eine Gegenüberstellung der beiden TlS-Modifikationen mit charakteristischen physikalischen und röntgenographischen Daten findet sich in Tab. 8.

Tab. 8: Röntgenographische und physikalische Daten von α -TlS und β -TlS im Vergleich zu KTlS_2

Verbindung	Kristallsystem	a (pm)	b (pm)	c (pm)	β°	MV (cm^3)	$d_{\text{ro}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$d_{\text{pyk}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$
α -TlS	monoklin	1111	1108	1508	101	68.63	6.8*)	6.5
β -TlS	tetragonal	779	779	679	90	31.02	7.6	7.3
KTlS_2	monoklin	1590	1116	1112	102.3	72.6	4.25	4.3

*) Dieser Wert wurde mit der durch Analysen ermittelten Stöchiometrie $\text{K}_{0.04}^{+}\text{Tl}_{0.96}^{+}\text{Tl}^{3+}\text{S}_2 = \text{KTl}_{49}\text{S}_{50}$ errechnet.

B 2. Phasenumwandlungen unter hohen Drücken

Aus den Ergebnissen der in den vorangegangenen Abschnitten geschilderten Versuche kann man eine enge Beziehung zwischen Alkalithiohallaten und TlS feststellen. Besonderer Erwähnung bedarf in diesem Zusammenhang nochmals die Reaktion von Alkalithiohallaten mit Wasser zu TlS. Der strukturelle Hintergrund ist auf den ersten Blick nicht erkennbar, wie die kristallographischen Daten von KTlS_2 und TlS zeigen. Unter Anwendung von hohen Drücken gelang es, Alkalithiohallate in TlS-isotype Hochdruckmodifikationen umzuwandeln^[21]. Die chemischen Reaktionen zusammen mit den Ergebnissen der Hochdruckversuche bildeten einen ersten Hinweis darauf, daß doch Ähnlichkeiten zwischen den genannten Strukturen vorhanden sein müssen. Eine Untersuchung homologer Verbindungen unter Druck sollte weiteren Aufschluß über die Zusammenhänge ergeben. Zu diesem Zweck mußten weitere Verbindungen hergestellt werden.

B 2.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen für Hochdruckversuche

KInS_2 , RbInS_2 und CsInS_2

Bei den Alkalithioindaten wurde nach der Methode von SCHNEIDER^[7] verfahren. Alkalikarbonat, In_2O_3 und Schwefel im Gewichtsverhältnis 6:1:6 wurden in einem Porzellantiegel mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse zur Schmelze erhitzt, ca. fünf Minuten in flüssigem Zustand gehalten und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Behandeln der erstarrten Schmelze mit

Wasser blieben kleine, hellbraune Kristalle zurück, die bei 100°C getrocknet wurden.

TlGaS₂ und TlGaSe₂

Zur Herstellung von TlGaS₂ und TlGaSe₂ wurde nach einer etwas abgewandelten Vorschrift von HAHN und WELLMANN^[22] verfahren. Die Elemente wurden in stöchiometrischer Menge in einer evakuieren Quarzampulle bei 350°C zur Reaktion gebracht, anschließend auf 1000°C erhitzt und nach langsamem Abkühlen bei 350°C getempert. Dabei wurden gut kristallisierte Proben erhalten.

TlAlS₂, TlAlSe₂ und TlAlTe₂

Die ternären Thallium-Aluminium-Chalkogenide wurden durch Umsetzung von TlS bzw. TlSe mit Aluminium und dem entsprechenden Chalkogen gewonnen. Dieser Reaktionsweg wurde bereits von HAHN und POLTMANN^[11] beschrieben. Als Reaktionsgefäß diente eine unter Vakuum zugeschmolzene Quarzampulle, die auf 600°C hochgeheizt und zwei Tage lang bei dieser Temperatur gehalten wurde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Proben unter Schutzgasatmosphäre isoliert, da sonst Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit eintritt. TlAlSe₂ ist in pulverisiertem Zustand eine rotbraune Substanz, TlAlS₂ ist ockerfarben. Die Hydrolyseprodukte besitzen schwarze Farbe.

Versuche, durch Synthese aus den Elementen zu den Verbindungen zu kommen, schlugen fehl. Hohe Reaktionswärme, nicht bekannte Druckverhältnisse im Reaktionsgefäß und Reaktion des Aluminiums mit der Quarzampulle waren die hauptsächlichen Gründe dafür. Obwohl auch im zuerst beschriebenen Verfahren Aluminium elemen-

tar eingesetzt werden muß, war in diesem Fall keine Reaktion mit der Quarzampulle zu beobachten. Sicherlich ist dies auf die erheblich niedrigeren Temperaturen zurückzuführen, die bei diesem Herstellungsverfahren angewandt werden.

Die Darstellung des homologen TlAlTe_2 gelingt weder aus den Elementen noch über TlTe . Darauf wurde schon durch POLTMANN und HAHN^[11] hingewiesen.

KAlS_2 und KGaS_2

Eine genaue Vorschrift für die Darstellung von KAlS_2 und KGaS_2 ist in der Literatur nicht zu finden. Eine Synthese aus den binären Komponenten wird von HOPPE^[12] angedeutet. Da zur Gewinnung reiner Alkalisulfide der gleiche apparative Aufwand notwendig ist wie bei einer Synthese der ternären Verbindungen aus den Elementen, wurde in der vorliegenden Arbeit letztere Methode angewandt. Die Umsetzung der Elemente ging in gleicher Weise wie bei den Alkalithiohallaten vor sich. Das Reaktionsgefäß (Abb. 1) war hier jedoch aus Quarz. Die unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen wurden kurz auf 1000°C erhitzt und anschließend zwei Tage bei 600°C getempert. Sowohl bei KAlS_2 als auch bei KGaS_2 konnten unter dem Mikroskop homogen aussehende Proben erhalten werden.

B 2.1.1. Analysen der Ausgangssubstanzen

Zur Überprüfung der Stöchiometrie wurden alle hergestellten Verbindungen analysiert. Die Substanzen wurden in einer Wurzschmitt-Bombe mit Na_2O_2 und Äthylenglykol aufgeschlossen. Die Alkali-

metalle, Aluminium und Thallium wurden durch Atomabsorptions-spektroskopie, Gallium und Indium durch Fällung mit 8-Hydroxy-
chinolin und Schwefel durch Fällung als BaSO_4 bestimmt. In
einigen Fällen wurde Aluminium auch noch mit 8-Hydroxychinolin
gefällt, um Vergleichswerte zu erhalten. Die Ergebnisse sind
in Tab. 6 zusammengestellt.

B 2.1.2. Röntgenographische Charakterisierung der Ausgangs- substanzen

Die Kristallstrukturen der Normaldruckphasen der in dieser Ar-
beit untersuchten Substanzen waren bis vor kurzem noch nicht
bekannt, obwohl bereits seit längerer Zeit vermutet wird, daß
sie untereinander isotyp sind. HAHN und WELLMANN^[22] indizier-
ten 1967 die Pulveraufnahmen von TlGaSe_2 und TlGaS_2 tetragonal
mit folgenden Achsen:

TlGaSe_2 : $a = 762.6 \text{ pm}$, $c = 3056 \text{ pm}$, $c/a = 4.01$

TlGaS_2 : $a = 729.5 \text{ pm}$, $c = 2990 \text{ pm}$, $c/a = 4.10$.

Sie konnten jedoch keinen Strukturvorschlag ableiten, der ins-
besondere die auffällige Länge der c-Achse erklären konnte.

Später fanden R. HOPPE und H. SCHUBERT^[12] bei der Untersuchung
eines Einkristalls von RbInS_2 , daß die tetragonale Metrik durch
interlamellare Verwachsung nur vorgetäuscht wird und in Wirk-
lichkeit monokline Symmetrie vorliegt. Auch HOPPE und N.N. konn-
ten die Struktur nicht bestimmen. Sie vermuteten aufgrund metri-
scher Beziehungen eine enge Verwandtschaft zur KFeS_2 -Struktur.
Die monokline Symmetrie der Verbindungen wurde von HAHN^[13] für
 TlGaSe_2 bestätigt, der später auch eine vollständige Kristall-

strukturbestimmung durchführte^[23]. Danach kristallisiert TlGaSe_2 in einem eigenen Strukturtyp, der trotz metrischer Ähnlichkeiten keine Beziehung zum KFeS_2 -Typ aufweist.

TlGaSe_2 besitzt eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe Cc), mit 16 Formeleinheiten. Gallium ist tetraedrisch von Selen umgeben. Jeweils vier GaSe_4 -Tetraeder sind über Ecken zu einer Baugruppe vereint, wie sie vom P_4O_{10} her bekannt ist. Diese Baugruppen sind wieder über gemeinsame Ecken zu Schichten parallel (001) verknüpft. Die Kanten der tetraedrischen Einheiten liegen in den Diagonalen des von der a- und b-Achse gebildeten Rechtecks. Zwei solcher Schichten sind in der Elementarzelle übereinandergestapelt. Aufeinanderfolgende Schichten sind um 90° gegeneinander verdreht und in einer Richtung um den Betrag $1/4(a+b)$ und senkrecht dazu um $1/8(a+b)$ gegeneinander verschoben. Tl^+ ist in die Schichten so eingelagert, daß es von acht Selenatomen in Form eines trigonalen Prismas mit zwei auf Rechteckseiten aufgesetzten Anionen umgeben ist. HAHN und N.N.^[23] weisen auf die Ähnlichkeit mit der orangen Modifikation von HgJ_2 hin, in der den $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ -Polyedern entsprechende Hg_4J_{10} -Baueinheiten vorkommen. Der Unterschied zwischen beiden besteht darin, daß letztgenannte Baugruppe ungeladen ist und deshalb im Strukturverband keine Kationen zum Ladungsausgleich benötigt.

Nach Klärung der Struktur von TlGaSe_2 war es möglich, die Guinierdiagramme der für Hochdruckversuche hergestellten Ausgangssubstanzen zu indizieren. Dazu wurde von den in Abschnitt B 6. ausführlich diskutierten metrischen Beziehungen zwischen pseudotetragonaler und monokliner Aufstellung ausgegangen.

Es gilt nämlich:

$$a_t = 1/2 \sqrt{a_m^2 + b_m^2} ;$$

$$c_t = 2c_m \sin \beta .$$

Eine Auswertung der Guinierdaten nach dem Verfahren von P.M.de WOLFF^[24] unter Verwendung eines Programms von VISSER^[25] führte im allgemeinen rasch zu Zonen des reziproken Gitters, in denen die tetragonale Pseudosymmetrie deutlich ausgeprägt war. Aus diesen wurden dann die Achsen für die monokline Aufstellung entnommen. Von diesen Werten ausgehend wurden Least-Squares-Verfeinerungen unter Berücksichtigung der Auslöschungsregeln hkl, nur vorhanden mit $h + k = 2n$, und h0l, nur vorhanden mit $h = 2n$, ausgerechnet. Es konnten alle Guinierdiagramme vollständig indiziert werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammen mit Literaturwerten aufgeführt, d-Wert-Tabellen finden sich in den Tab. 22 bis 33 in Abschnitt D.

B 2.2. Hochdruckversuche und ihre Ergebnisse

Nach Darstellung und Charakterisierung wurden die Substanzen auf ihr Verhalten bei hohen Drücken untersucht. Experimentelle Einzelheiten und Versuchsergebnisse finden sich in Tab. 9. Daraus kann entnommen werden, daß die Verbindungen $TlAlS_2$, $TlGaS_2$, $KAlS_2$, $KGaS_2$, $CsInS_2$ und $CsTlS_2$ keine Hochdruckphasen bilden. Die übrigen Verbindungen wandeln sich von der Normaldruckmodifikation I in eine Hochdruckmodifikation II um, die bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur metastabil ist. Sie kann durch Tempern bei 200° - 300° C unter Normaldruck wieder in die

Tab. 9: Hochdruckversuche und ihre Ergebnisse

Substanz	Druck (kbar)	Temp. °C	Zeit min		Röntgenographisch nachgewiesene Phasen
TlAlS ₂	20	600	15	B	I
	30	1000	10	B	I
	35	1000	20	B	I
	40	1000	20	B	I
TlAlSe ₂	20	600	15	B	II
	30	1000	10	B	II
	40	1000	20	B	II
TlGaS ₂	30	600	30	S	I
	60	600	30	S	I
TlGaSe ₂	10	600	30	B	I + II
	20	600	30	B	II
	20	1000	30	B	II
	30	600	30	S	II
	35	1000	30	B	II
KAlS ₂	30	800	15	B	I
	30	1000	30	B	I
	40	1000	20	B	I + Al ₂ O ₃
KGaS ₂	30	1000	30		I
KInS ₂	10	500	30	S	I
	10	600	30	S	I + III
	10	700	30	B	I
	20	400	30	S	I
	20	500	30	S	III
	20	600	30	S	III
	20	600	30	B	I
	20	700	30	B	I
	20	1000	30	B	I
	25	700	30	B	I
	25	1000	30	B	I
	30	200	30	S	I
	30	300	30	S	III

Fortsetzung von Tab. 9:

Substanz	Druck (kbar)	Temp. °C	Zeit min		Röntgenographisch nachgewiesene Phasen
KInS ₂	30	400	30	S	III
	30	500	30	S	III
	30	600	30	S	III
	30	600	30	B	II + III
	30	700	30	B	II
	30	800	30	B	II
	30	1000	30	B	II
	35	700	30	B	II
	35	1000	30	B	II
	35	1000	30	B	II
	40	200	30	S	I
	40	300	30	S	I + III
	40	400	30	S	III
	40	400	90	S	III
	40	600	30	B	III
	40	700	30	B	III
	40	1000	30	B	III
	40	1200	30	B	III
	45	600	30	S	III
	50	200	30	S	I
	50	300	30	S	I + III
	60	200	30	S	I
	60	300	30	S	III
	60	600	30	S	III
RbInS ₂	10	500	30	S	I
	10	600	30	S	I
	20	200	30	S	I
	20	300	30	S	I
	20	400	30	S	I + II
	20	500	30	S	II
	20	600	30	S	II
	25	800	30	B	I
	25	1000	30	B	I
	30	500	30	S	II

Fortsetzung von Tab. 9:

Substanz	Druck (kbar)	Temp. °C	Zeit min		Röntgenographisch nachgewiesene Phasen
RbInS ₂	30	600	30	S	II
	30	1000	30	B	I
	35	600	30	B	I
	35	1000	30	B	I
	35	1500	30	B	I
	40	300	30	S	I
	40	500	30	S	II
	40	600	30	S	II
	60	300	30	S	I
	60	600	30	S	II
CsInS ₂	20	600	30	S	I
	30	600	30	S	I
	40	600	30	S	I
	40	400	30	S	U
	60	600	30	S	U
	70	600	30	S	U
KTlS ₂	20	400	30	S	II
	20	500	30	B	I + II
	20	600	30	B	I + II
	20	1000	30	B	I + II
	20	1200	30	B	I + II
	30	400	30	S	II
	30	500	30	B	II
	35	500	30	B	II
	35	600	30	B	II
	35	800	30	B	II
	40	500	30	B	II
	40	600	30	B	II
	50	400	30	S	II
RbTlS ₂	20	400	30	S	II
	20	600	30	B	II
	30	400	30	S	II

Fortsetzung von Tab. 9:

Substanz	Druck (kbar)	Temp. °C	Zeit min		Röntgenographisch nachgewiesene Phasen
RbTlS ₂	30	600	30	B	II
	30	800	30	B	II
	35	600	30	B	II
	40	1000	30	B	II
	45	400	30	S	II
CsTlS ₂	40	400	30	S	I
	40	1500	30	B	I

I = Ausgangsphase

II = TlSe-isotype HD-Phase

III = α -NaFeO₂-isotype HD-Phase

B = Belt

S = Squeezer

Ausgangsphase I überführt werden.

Die Guinierdiagramme der Hochdruckphasen II sind einander sehr ähnlich und können tetragonal mit $c/a = 0.78$ bis 0.88 indiziert werden. Mit den experimentell bestimmten Dichten errechnen sich in allen Fällen vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Tab. 10 können Darstellungsbedingungen sowie einige röntgenographische und physikalische Daten der gefundenen Hochdruckphasen entnommen werden. Die vollständig indizierten Guinierdiagramme geben die Tab. 34 bis 39 in Abschnitt D wieder.

Tab. 10: Röntgenographische und physikalische Daten von TlSe-isotypen Hochdruckphasen II

Substanz	P kbar	T °C	Zeit min	a (pm)	c (pm)	d_{ND} g/cm ³	$d_{r\ddot{o}II}$ g/cm ³	d_{pyII} g/cm ³	Δd (%)	c/a
TlAlSe ₂ -II	20	600	15	812	633	5.92	6.20	-	4.65	0.779
TlGaSe ₂ -II	20	600	30	805	642	6.44	6.90	-	7.14	0.797
KInS ₂ -II	30	700	30	777	667	3.23	3.60	3.51	11.46	0.859
RbInS ₂ -II	20	500	30	801	674	3.85	4.07	-	5.60	0.841
$K_{0.68}^{+}Tl_{0.32}^{+}Tl^{3+}S_2$	20	400	30	776	684	4.45	4.96	4.71	11.46	0.882
$Rb_{0.85}^{+}Tl_{0.15}^{+}Tl^{3+}S_2$	20	400	30	798	692	4.82	5.33	4.95	10.58	0.876

d_{ND} = Dichte der Normaldruckphase

$d_{r\ddot{o}II}$ = röntgenographische Dichte der Phase II

d_{pyII} = pyknometrisch gemessene Dichte der Phase II

Δd = Dichtezuwachs in Prozent

Lediglich bei KInS₂ führten die Druckversuche zu einer weiteren Hochdruckmodifikation (KInS₂-III), deren Guinierdiagramm sich hexagonal mit $a = 387.5$ pm und $c = 2179$ pm indizieren ließ (Tab. 40 Abschnitt D). KInS₂-III ist wie alle durch Abschrecken

erhaltbaren Hochdruckphasen bei Normalbedingungen metastabil. Bei 250°C findet Rückumwandlung in die Ausgangsphase $\text{KInS}_2\text{-I}$ statt. Aus der pyknometrisch gemessenen Dichte $d_{\text{pyk}} = 3.80 \text{ gcm}^{-3}$ berechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu $z = 3$. Der Dichtegewinn durch die Phasenumwandlung beträgt 22.7%.

Überraschend war die Beobachtung, daß im Fall von KInS_2 und RbInS_2 die Ergebnisse der Druckversuche auch von der verwendeten Apparatur abhängig waren. So verhielt sich RbInS_2 in der Belt druckstabil, während es sich im Squeezer schon bei 20 kbar und 600°C in $\text{RbInS}_2\text{-II}$ umwandelte. Bei 20 kbar und 500°C geht im Squeezer $\text{KInS}_2\text{-I}$ in die Hochdruckphase $\text{KInS}_2\text{-III}$ über. $\text{KInS}_2\text{-II}$ konnte trotz vielfältiger Variation von Druck und Temperatur in dieser Apparatur nicht erhalten werden. In der Beltapparatur dagegen entsteht aus $\text{KInS}_2\text{-I}$ die Hochdruckmodifikation $\text{KInS}_2\text{-II}$ bei 30 kbar und 700°C. Weitere Druckerhöhung auf 40 kbar führt zur Bildung von $\text{KInS}_2\text{-III}$, Versuche unter 30 kbar ergaben die Ausgangsphase $\text{KInS}_2\text{-I}$. Setzt man bei den Druckversuchen $\text{KInS}_2\text{-III}$ ein, so erhält man im Druckbereich von 30 bis 40 kbar bei $T = \text{const.} = 1000^\circ\text{C}$ unverändert die eingesetzte Phase III, unter 30 kbar die Phase I. Am einfachsten läßt sich diese Beobachtung damit erklären, daß $\text{KInS}_2\text{-II}$ bei allen p, T -Bedingungen gegenüber $\text{KInS}_2\text{-I}$ und $\text{KInS}_2\text{-III}$ metastabil ist. Damit stimmt überein, daß seine Bildung ausschließlich in Beltversuchen beobachtet wird. Es ist bekannt, daß kinetische Hemmungen bei der Umwandlung in thermodynamisch stabile Hochdruckphasen im Simple Squeezer mit seinem hohen Druckgradienten leichter überwunden werden als in der Beltanordnung. Im Fall RbInS_2 existiert als

einzigste, thermodynamisch stabile Hochdruckphase RbInS_2 -II. Offenbar sind hier die kinetischen Hemmungen so groß, daß eine Bildung dieser Phase in der Belt nicht mehr stattfindet.

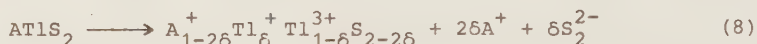
B 2.2.1 Zersetzungsreaktionen bei Alkalithiohallaten unter Druck

Einige Druckversuche mit Alkalithiohallaten zeigten Besonderheiten. Die Reaktionsprodukte sahen bei der Betrachtung unter dem Stereomikroskop nicht einheitlich aus. Neben hellbraunen, glänzenden Kristallen, die röntgenographisch als Hochdruckphasen II identifiziert werden konnten, war in der Probe auch eine gelbe, amorph erscheinende Substanz zu sehen. Daneben waren auch kleine, schwarze Kristalle vorhanden, über die später im Zusammenhang mit speziellen Hochdruckversuchen an Alkalithiohallaten berichtet wird. Die Menge des gelben Bestandteils und der schwarzen Kristalle hing von den Bedingungen der Druckversuche ab. Da aber die Guinierdiagramme der tetragonalen Reaktionsprodukte sich kaum änderten, mußte gefolgert werden, daß bei Alkalithiohallaten unter Druck Zersetzungsreaktionen ablaufen, die zu tetragonalen Hochdruckphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, aber untereinander sehr ähnlichen Guinierdiagrammen führen. Diese Vermutung gab Anlaß zu speziellen Hochdruckversuchen, die die Inhomogenität der Proben soweit vergrößern sollten, daß Einkristalle aus verschiedenen Probenbereichen entnommen werden konnten. Ein spezielles röntgenographisches Verfahren (GANDOLFI-Kammer) ^[26] ermöglichte es, von Einkristallen Pulveraufnahmen anzufertigen und so Substanzen in geringen Mengen zu identifizieren.

Bei 30 kbar, 600°C und einer Versuchsdauer von 60 Minuten konnten aus Hochdruckproben von KTlS_2 und RbTlS_2 Kristalle einer schwarzen Substanz neben Kristallen der Hochdruckphasen II isoliert werden. Die Gandolfi-Aufnahmen der schwarzen Kristalle zeigten eindeutig das Beugungsdiagramm von TlS . Die Hochdruckproben rochen nach H_2S und wiesen gelbe Absonderungen auf, die sich in kaltem Wasser unter Beibehaltung der Farbe lösten, so daß auf Anwesenheit von Polysulfiden geschlossen wurde. Damit ist klar, daß bei der Druckbehandlung von Alkalithiohallaten eine Zersetzungsreaktion abläuft, die zu ähnlichen Reaktionsprodukten führt wie die früher beschriebenen Reaktionen in wässriger Lösung. Es war daher zu vermuten, daß die aus den Alkalithiohallaten erhaltenen Hochdruckphasen nicht wie bei den Thioindaten Modifikationen mit der exakten Stöchiometrie $\text{MM}'\text{X}_2$ sind, sondern daß es sich um Zwischenstufen auf dem Reaktionsweg von MTlS_2 zu TlS handelt. Analytisch kann diese Vermutung nicht belegt werden, da jeweils nur wenige und sehr kleine Einkristalle erhalten wurden, deren Menge für eine quantitative Analyse zu gering ist. Auch die Bestimmung der Gitterkonstanten führt nicht zum Ziel. Ein Ersatz von Tl^+ im $\text{TlS} = \text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ durch K^+ oder Rb^+ ändert die Gittergrößen nämlich nur wenig. Der Zusammenfall der Beugungslinien ist selbst bei dem hohen Auflösungsvermögen der Guinierkamera nicht zu vermeiden. Auch die Frage, ob es sich bei den jeweils anfallenden Hochdruckproben um Phasengemische oder homogene Phasen mit einer Phasenbreite handelt, kann deshalb röntgenographisch nicht entschieden werden. In manchen Fällen sind, wie vorher schon erwähnt, Gemenge unter dem Mikroskop zu erkennen, aber dies ist nicht bei allen Proben der Fall. Daher konnte die Zusammensetzung der aus Alkalithio-

thallaten erhaltenen, tetragonalen Hochdruckphasen nur über eine genaue, röntgenographische Strukturbestimmung und die Ermittlung der Besetzungsfaktoren aus den Intensitätsverhältnissen ermittelt werden. Dazu wurde folgender Weg beschritten:

Für die bei den Hochdruckversuchen ablaufenden Reaktionen wurde in Anlehnung an frühere Überlegungen die Gültigkeit der Gleichung



angenommen. Nun galt es eine Möglichkeit zu finden, Aufschluß über die Größe δ zu erhalten. Ein Vergleich der Diffraktogramme von TlS und $\text{KTlS}_2\text{-II}$ (Abb. 2) sowie Strukturrechnungen ergaben, daß der Reflex (110) bei $\text{KTlS}_2\text{-II}$ starke Intensität besitzt, während er bei $\text{Tl}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$, also bei vollständigem Ersatz von K^+ durch Tl^+ , nicht mehr wahrzunehmen ist. Der Grund dafür liegt darin, daß in der tetragonalen Elementarzelle der Hochdruckphasen die Alkali- bzw. Tl^+ -Ionen in der (110)-Ebene (vgl. Strukturbeschreibung Abschnitt B 4.2.) liegen. Beim Ersatz von K^+ bzw. Rb^+ durch Tl^+ ändern sich die Atomformfaktoren erheblich (Elektronenzahlen für $\text{K}^+ = 18$, $\text{Rb}^+ = 36$ und $\text{Tl}^+ = 80$). Die in der obigen Gleichung auftretende Besetzungszahl δ von Tl^+ , oder anders ausgedrückt der Grad der Nichtstöchiometrie, muß sich daher vor allem in der Intensität des Reflexes 110 bemerkbar machen. Der Zusammenhang zwischen δ und der Intensität des Reflexes 110 wurde durch das normierte Intensitätsverhältnis

$$y = I_{110} / (I_{110} + I_{202}) \quad (9)$$

ausgedrückt. Die Beugungslinie mit der Indizierung (202) wurde deshalb als Bezugsreflex gewählt, weil sie neben (110) die stärkste Intensität besaß. Die Summenbildung im Nenner des Bruchs

statt der einfachen Größe I_{202} hat den Vorteil, daß sich die Werte für y nur zwischen 0 und 1 bewegen.

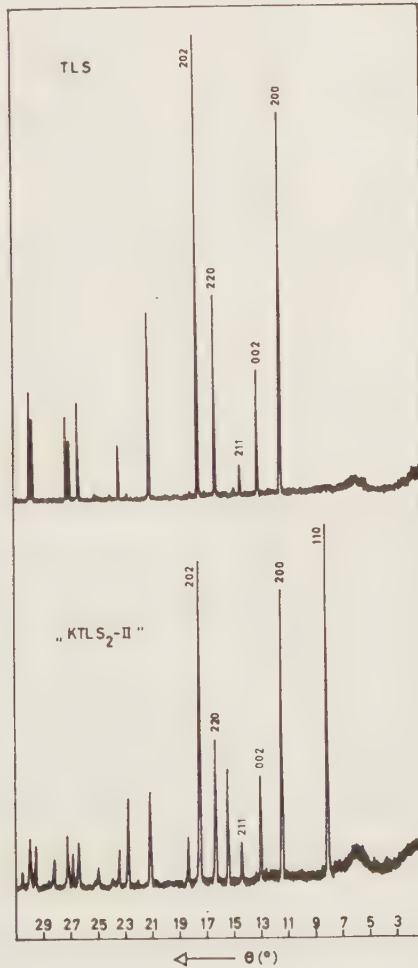


Abb. 2: Vergleich der Guinierzählrohrdiagramme von β -TlS und "KTlS₂-II" ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung).

Für einen bestimmten Wert von y sind jedoch nicht nur die Besetzungsfaktoren für Tl^+ und K^+ allein verantwortlich, sondern auch ein Ortsparameter x für die Anionen der Hochdruckphasen II (vgl. Abschnitt B 4.1.). Deshalb wurden im Fall von $KTlS_2$ für verschiedene Parameter x unter Variation der Besetzungszahl δ für Tl^+ die Werte für y berechnet und anschließend graphisch aufgetragen. Den Rechnungen liegt die allgemeine Stöchiometrie $K_{1-\delta}^{+}Tl_{\delta}^{+}Tl^{3+}_2S_2$ zugrunde, weil diese Formulierung die in Gleichung (8) verwendete aus bereits erwähnten Gründen (Abschnitt B 1.4.) mit berücksichtigt. In Abb. 3 ist das normierte Intensitätsverhältnis y in Abhängigkeit von dem Besetzungsfaktor δ_{Tl^+} für Tl^+ für verschiedene Parameter dargestellt. Man erkennt daraus, daß man y ohne genaue Kenntnis des Anionenparameters x nicht zu einer eindeutigen Festlegung des Besetzungsgrades δ_{Tl^+} heranziehen kann. Dieser läßt sich röntgenographisch nur zusammen mit dem Ortsparameter x aus Einkristalluntersuchungen festlegen. Da aber, wie später gezeigt wird, x in den verschiedenen tetragonalen Phasen nur wenig differiert und andererseits, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, y nur wenig von x abhängt, kann man y auch ohne genaue Kenntnis des Ortsparameters x mit gutem Erfolg zur Abschätzung des Zersetzungsgrades benutzen. In diesem Sinne wurde y zur Beurteilung von Ergebnissen spezieller Hochdruckreaktionen mit $KTlS_2$ angewandt.

Die speziellen Hochdruckversuche, bei denen jeweils zwei Parameter konstant gehalten und einer variiert wurde, wurden unternommen, um festzustellen, inwieweit sich Druck, Temperatur und Versuchsdauer auf die Zusammensetzung der entstehenden Hochdruckphasen auswirken. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 11.

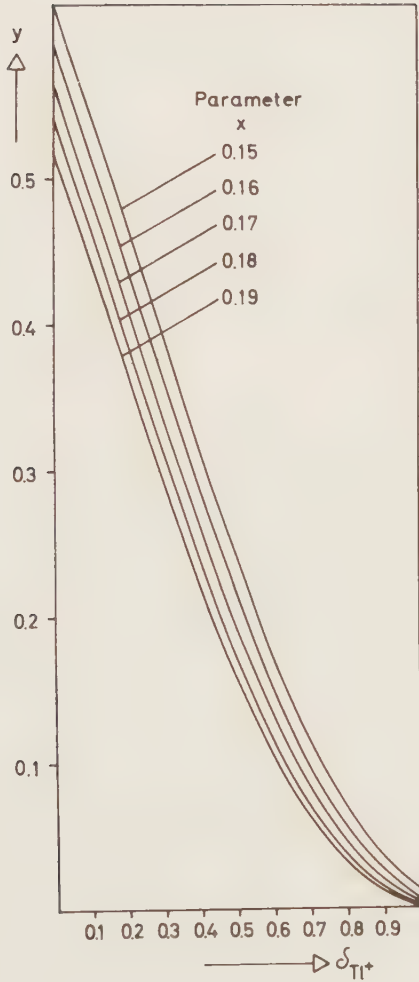


Abb. 3: Abhängigkeit des normierten Intensitätsverhältnisses $y = \frac{I_{110}}{I_{110} + I_{202}}$ für Hochdruckphasen $K_{1-\delta}Tl_{\delta}^{+}Tl^{3+}S_2$ mit TlSe-Struktur vom Besetzungsfaktor δ_{Tl^+} und dem Anionenparameter x .

Tab. 11: Zersetzungsreaktionen von KtI_2S_2 in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zeit

Freier Parameter	Festgehaltene Größen	y
p (kbar)	T, t	
20	T = 600°C	0.380
25	t = 12 min	0.323
30		0.463
35		0.385
40		0.381
45		0.400
t (min)	T, p	
10	T = 1200°C	0.267
20	p = 30 kbar	0.307
30		0.278
40		0.290
50		0.205
60		0.324
T (°C)	p, t	
600	p = 30 kbar	0.309
1000	t = 60 min	0.214
1200		0.324

Eine klare Abhängigkeit der Zersetzung der Ausgangsphasen ist dabei weder vom Druck noch von der Temperatur oder der Versuchsdauer zu erkennen. Die y-Werte zeigen keinen eindeutigen Gang.

Es konnte sogar die Beobachtung gemacht werden, daß bei gleichen Bedingungen für Druck, Temperatur und Zeit y verschiedene Werte annimmt. Die Erklärung dafür ist am besten darin zu suchen, daß in der Druckkammer, in der sich die Probe befindet, Druck- und Temperaturgradienten herrschen, deren Ausmaß nicht eindeutig abzuschätzen ist. Damit verbunden ist sicherlich ein Konzentrationsgradient, der sich auf die nach Gleichung (8) entstehenden Produkte unterschiedlich auswirkt, so daß eine Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Stöchiometrie der Hochdruckphasen nicht gewährleistet ist.

Im Unterschied zu den Reaktionen von Alkalithiohallaten in wässriger Lösung wurde bei Reaktionen unter Druck niemals ein Abreagieren der gesamten, eingesetzten Probe zu TlS beobachtet. Es konnte immer neben den früher erwähnten anderen Bestandteilen auch die entsprechende Hochdruckphase isoliert werden. Damit liegt das Gleichgewicht der Reaktion nicht, wie in wässriger Lösung, ganz auf der rechten Seite. Das ist sicherlich dem Einfluß des Drucks und den in Schmelzen anders gelagerten Redoxgleichgewichten, über die in der Literatur bisher noch keine Angaben vorhanden sind, zuzuschreiben.

Nach Kenntnis der Reaktionen von Alkalithiohallaten unter Druck konnte an die Strukturanalyse der Hochdruckphasen herangegangen werden. Als Besonderheit bereits erwähnter Art sei hier jedoch die Strukturbestimmung und -beschreibung der Hochdruckphase KInS_2 -III vorgezogen.

B 3. Die Hochdruckphase KInS_2 -III

B 3.1. Strukturbestimmung und -beschreibung

Die Abmessungen der Elementarzelle und die Abfolge der Intensitäten ließen vermuten, daß KInS_2 -III isotyp zu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ist.

Für die Verfeinerungsrechnungen wurde daher von folgendem Modell ausgegangen:

$$\begin{aligned} \text{Raumgruppe } \bar{R}3m - D_{3d}^5 \\ 3 \text{ K}^+ \text{ in } 3a: 0,0,0 + \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \\ 3 \text{ In}^{3+} \text{ in } 3b: 0,0,\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \\ 3 \text{ S in } 6c: \pm 0,0,z + \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) \end{aligned}$$

Die Intensitäten wurden mit einem Guinierzählrohrsystem (Huber, Rimsting) aufgenommen und anschließend planimetriert. Der Schwefelparameter z wurde in Trial-and-Error-Zyklen zu $z = 0.232$ mit einem R-Wert von $R = 0.098$ bestimmt. Damit ergeben sich die in Tab. 12 zusammengefaßten kristallographischen Daten.

KInS_2 -III kristallisiert in der $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Struktur^[27], einer Ordnungsvariante der NaCl-Struktur (Abb. 4). Die Anionen bilden Schichten mit der Abfolge ABCABC... Zwischen den Anionenschichten liegen in Oktaederlücken die Kationen darart, daß sie ebenfalls Schichten mit der Abfolge abcabc... bilden. Insgesamt liegt wie im NaCl-Gitter eine Schichtfolge AcBaCbAcB... vor mit dem Unterschied, daß im $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Gitter aufeinanderfolgende Kationenschichten von verschiedenen Kationen gebildet werden. Im NaCl-Gitter sind alle Kationenschichten gleichartig besetzt. Die Abstände zwischen den Anionenschichten sind in Richtung der

Tab. 12: Kristallographische Daten von KInS_2 -III

Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$ (166)
Strukturtyp	$\alpha\text{-NaFeO}_2$
Aufstellung	hexagonal
Achsen [pm]	$a = 387.5$ $c = 2179.4$
Achsenverhältnis	$c/a = 5.62$
Molvolumen [cm^3/Mol]	56.88 [cm^3/Mol]
Formeleinheiten/EZ	3
Dichte(exp.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.84
Dichte(rö.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.80
Besetzte Punktlagen	6 S in 6c 3 In in 3b 3 K in 3a
Parameter	$z = 0.232$
R-Wert	0.182

$$\begin{aligned}
 \text{Punktlagen: } 6c: 0,0,z; 0,0,z &+ \left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right] \\
 3b: 0,0,\frac{1}{2} &+ \left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right] \\
 3a: 0,0,0 &+ \left[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right]
 \end{aligned}$$

Tab. 13: Abstände und Winkel im KInS_2 -III

K - 6 S	= 314 pm	6 S-K-S	= 76°
In - 6 S	= 265 pm	6 S-K-S	= 104°
K - 6 In	} = 427 pm	6 S-In-S	= 94°
In - 6 K		6 S-In-S	= 86°
K - 6 K	} = 387 pm		
In - 6 In			
S - 3 S	= 362 pm		
S - 6 S	= 387 pm		
S - 3 S	= 495 pm		

c-Achse ungleichmäßig. Dadurch werden die Schwefeloktaeder zu trigonalen Antiprismen verzerrt. Die Verzerrung ist in den KS_6^- -Polyedern besonders groß (S-S-Abstände: 6 x 387 pm, 6 x 495 pm), in den InS_6 -Polyedern geringer (S-S-Abstände: 6 x 387 pm, 6 x 362 pm). Die Abstände K-S = 314 pm und In-S = 265 pm stimmen gut mit der Summe der Ionenradien für KZ = 6 überein (K-S = 317 pm, In-S = 265 pm). Abstände und Winkel sind in Tab. 13 zusammengestellt.

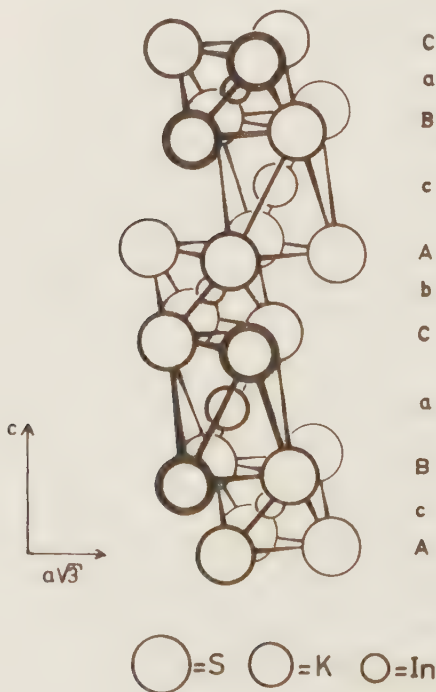


Abb. 4: Schichtfolgen und Verknüpfung der Koordinationspolyeder im KInS_2 -III.

B 4. TlSe-isotype Hochdruckphasen II

B 4.1. Strukturbestimmung

Die Hochdruckphasen II zeigten ein Guinierdiagramm, das in Liniennlage und Abfolge der Intensitäten dem des TlSe^[28] sehr ähnlich war. Deshalb wurde den Verfeinerungsrechnungen die Raumgruppe I4/mcm mit folgender Punktlagenbesetzung zugrundegelegt:

$$\begin{array}{ll}
 4 \text{ M}^+ & \text{in 4a: } 0,0,\frac{1}{4}; 0,0,\frac{3}{4} \quad + (0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \\
 4 \text{ M}^{3+} & \text{in 4b: } 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}; \frac{1}{2},0,\frac{1}{4} \quad + (0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \\
 8 \text{ X}^{2-} & \text{in 8h: } x,\frac{1}{2}+x,0; \frac{1}{2}-x,x,0 + (0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \\
 & \quad \bar{x},\frac{1}{2}-x,0; \frac{1}{2}+x,\bar{x},0 + (0,0,0; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})
 \end{array}$$

Bei allen Verbindungen außer RbTlSe₂-II wurden die Intensitäten mit dem Guinier-Zählrohr-System bestimmt. Der Parameter für das Anion konnte bei KInS₂-II, RbInS₂-II und TlGaSe₂-II ohne Schwierigkeiten festgelegt werden. Bei TlAlSe₂-II ergaben sich jedoch Probleme. Diese hatten ihren Ursprung nicht in der Wahl eines falschen Strukturmodells, sondern in der Messung der Intensitäten. Die Substanz ist nämlich hydrolyseempfindlich und zersetzt sich mit fortschreitender Meßdauer unter H₂Se-Entwicklung. Aufgrund von Beobachtungen kann man sagen, daß innerhalb einer Stunde gemessene Reflexe noch einigermaßen zuverlässig sind. Damit können Intensitäten von Reflexen bei θ -Werten $\leq 25^\circ$ für eine sinnvolle Strukturrechnung nicht herangezogen werden. Es ist klar, daß sich mit solchen Meßdaten keine exakte Bestimmung des Parameters x durchführen läßt. Unter Heranziehung theoretischer Überlegungen (Abschnitt B 5.) erscheint aber auch der bei

einem R-Wert von 0.24 ermittelte Parameter $x = 0.154$ noch plausibel. Zur genauen Bestimmung müssen jedoch Intensitätsmessungen an Einkristallen unter Luftfeuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Bei KTlS_2 -II lagen die Probleme etwas anders. Hier konnte auf eine exakte Messung der Intensitäten vertraut werden, da diese Phase, wie bereits erwähnt, nicht mehr hydrolyseempfindlich ist. Trotzdem pendelte sich bei $x = 0.18$ ein R-Wert-Minimum ein, das absolut gesehen aber viel zu hoch lag ($R = 0.491$). Der Grund dafür wurde anfänglich in Textureinflüssen vermutet und es wurde versucht, diese durch verschiedene Probenpräparation zu beseitigen. Die Intensitäten änderten sich jedoch in ihrer Abfolge nicht. So blieb noch die Möglichkeit, in Erinnerung an die Zersetzungsreaktionen unter Druck eine Variation der Besetzungszahlen für K^+ und Tl^+ auf der Punktlage 4a zu versuchen. Schlagartig sank daraufhin der R-Wert bei $\text{Tl}_{0.32}^+$ auf $R = 0.221$. Eine Verfeinerung des Parameters x mit den durch lineare Regression erhaltenen Intensitäten führte zu einem R-Wert von 0.139 bei $x = 0.17$ und einer Stöchiometrie $\text{K}_{0.68}^+ \text{Tl}_{0.32}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$.

Von RbTlS_2 -II konnte ein Einkristall aus einer Hochdruckprobe isoliert werden. Die Vermessung der Intensitäten wurde an einem Vierkreisdiffraktometer (AED, Siemens) vorgenommen ($\text{M}_{\alpha} \text{K}_{\alpha}$ -Strahlung, 624 vermessene Reflexe, $\theta \leq 36^\circ$). Nach der Datenaufbereitung verblieben noch 133 unabhängige Reflexe. Eine Variation der Besetzungszahlen für Rb^+ und Tl^+ ähnlich $\text{K}_{0.68}^+ \text{Tl}_{0.32}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2$ zeigte eine vom idealen Wert abweichende Stöchiometrie

$\text{Rb}_{0.85}^+\text{Tl}_{0.15}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$. Nach mehreren Least-Squares-Zyklen konnte bei einem Parameterwert für die Anionen von $x = 0.167(6)$ ein R-Wert von 0.096 erzielt werden. Die F_o - und F_c -Werte sind in Tab. 41, Abschnitt D, aufgeführt. Die kristallographischen Daten können der Tab. 14, Abstände und Winkel der Tab. 15 entnommen werden.

Tab. 14: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_{0.85}^+\text{Tl}_{0.15}^+\text{Tl}^{3+}\text{S}_2$ -II

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm - D_{4h}^{18} (140)$
Strukturtyp	TlSe
Achsen (pm)	$a = 798.3$ $c = 691.5$
Achsenverhältnis	$c/a = 0.876$
Molvolumen [cm^3/Mol]	66.4
Formeleinheiten/EZ	4
Dichte(exp.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	5.33
Dichte(rö.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4.95
Besetzte Punktlagen	8 S in 8h 4 Tl^{3+} in 4b 0.6 Tl^+ in 4a 3.4 Rb^+ in 4a
Parameter	$x = 0.167(6)$
R-Wert	$R = 0.096$

$$\begin{aligned}
 \text{Punktlagen: } 4a: & 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4} & + [0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \\
 4b: & 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4} & + [0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \\
 8h: & x, \frac{1}{2} + x, 0; \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0; \\
 & \frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0; \frac{1}{2} - x, x, 0 & + [0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]
 \end{aligned}$$

Vergleiche zwischen berechneten und aus Pulverproben vermessenen Intensitäten für TlSe-isotype Hochdruckphasen II finden sich

in den Tab. 34 bis 38 in Abschnitt D. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 16 zusammengestellt.

Tab. 15: Abstände und Winkel im $\text{Rb}_{0.85}^+\text{Tl}_{0.15}^{3+}\text{S}_2\text{-II}$

<u>Abstände in pm</u>		
4	$\text{Tl}^{3+}\text{-S}$ [X-X1]	255.5(3)
8	$\text{Rb}^+\text{-S}$	344.1(4)
1	S-S [X-X1]	376.2(6)
2	S-S [X-X2]	393.7(3)
4	S-S [X-X3]	420.8(6)
4	S-S [X-X4]	436.2(4)
2	$\text{Tl}^{3+}\text{-Tl}^{3+}$	345.7(3)
2	$\text{Rb}^+\text{-Rb}^+$	
4	$\text{Tl}^{3+}\text{-Rb}^+$	399.2(3)
<u>Winkel in Grad</u>		
4	$\text{S-Tl}^{3+}\text{-S}$ [X-M ³⁺ -X4]	117.3(13)
2	$\text{S-Tl}^{3+}\text{-S}$ [X-M ³⁺ -X1]	94.8(10)
4	$\text{S-Rb}^+\text{-S}$ [X4-M ⁺ -X3"]	69.8(8)
8	$\text{S-Rb}^+\text{-S}$ [X-M ⁺ -X3"]	75.4(10)
4	$\text{S-Rb}^+\text{-S}$ [X-M ⁺ -X4]	78.7(9)

Zahlen in runden Klammern geben die Standardabweichung bezogen auf die letzte Stelle an. Die Angaben in eckigen Klammern beziehen sich auf Abb. 5. Von symmetrieäquivalenten Winkeln wurde nur einer als Beispiel angegeben.

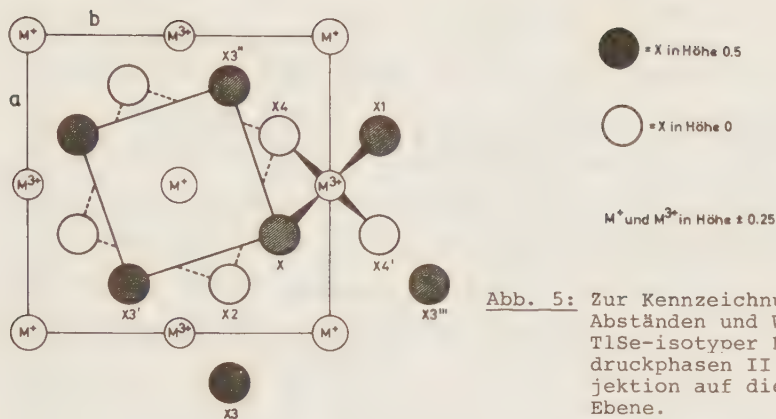


Abb. 5: Zur Kennzeichnung von Abständen und Winkeln TlSe-isotyper Hochdruckphasen II (Projektion auf die a,b-Ebene).

Tab. 16: Kristallographische Daten ternärer Hochdruckphasen II mit TlSe-Struktur

	KInS ₂ -II	PbInS ₂ -II	K _{0.68} Tl _{0.32} Tl ³⁺ S ₂ -II	TlAlSe ₂ -II	TlGaSe ₂ -II
Kristallsystem	tetragonal				
Raumgruppe	I4/mcm - D _{4h} ¹⁸ (140)				
Strukturtyp	TlSe				
Achsen (pm)	a=776.9 c=667.2	a=800.7 c=673.7	a=775.8 c=684.0	a=811.8 c=632.8	a=805.3 c=641.7
c/a	0.859	0.841	0.882	0.779	0.797
Molvolumen [cm ³ /Mol]	60.6	65.03	62.0	62.8	62.6
Formeleinheiten/EZ	4				
Dichte(exp)[g·cm ⁻³]	3.60	4.07	4.96	6.20	6.90
Dichte(rö.)[g·cm ⁻³]	3.51	-	4.71	-	-
Besetzte Punktlagen	4 M ⁺ in 4a, 4 M ³⁺ in 4b, 8 S in 8h				
Parameter x	0.163	0.156	0.170	0.154	0.157
R-Wert	0.136	0.138	0.139	-	0.078

Die Punktlagen können der Tab. 14 entnommen werden.

B 4.2. Strukturbeschreibung

Die mit II bezeichneten Phasen stellen neue, ternäre Vertreter der TlSe-Struktur^{*)} dar. Abstände und Winkel gibt Tab. 17 wieder. Formuliert man die Stöchiometrie allgemein als $MM'X_2$, so lassen sich die Hochdruckphasen II wie folgt beschreiben. Das M^{3+} -Kation ist tetraedrisch, das M^+ -Kation in Form eines quadratischen Antiprismas von 8 Anionen umgeben. Eine Projektion der Struktur auf die a,b-Ebene für $Rb_{0.85}^{+}Tl_{0.15}^{+}Tl^{3+}_2S_2$ zeigt Abb. 6.

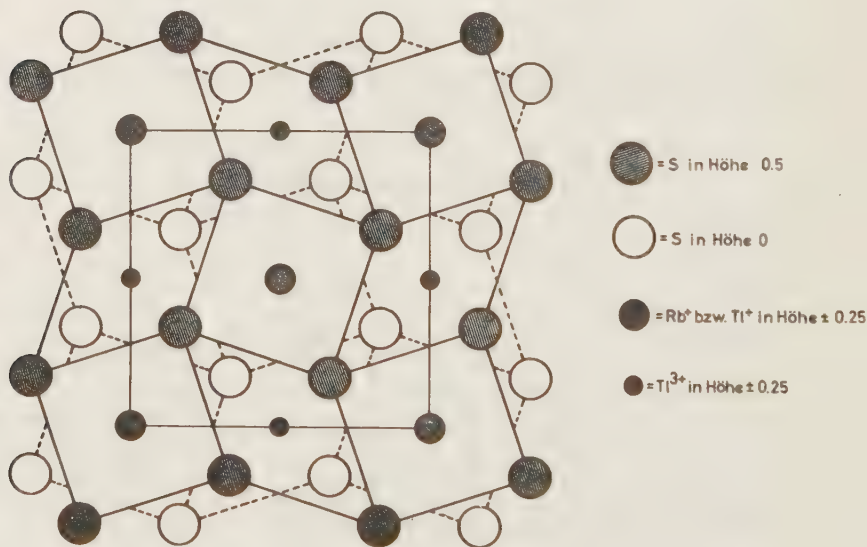


Abb. 6: $Rb_{0.85}^{+}Tl_{0.15}^{+}Tl^{3+}_2S_2$ -II (Projektion auf die a,b-Ebene).

*) TlS und TlSe sind isotyp. In der Literatur ist die Bezeichnung TlSe-Typ gebräuchlich.

Tab. 17: Abstände und Winkel ternärer Hochdruckphasen II mit TlSe-Struktur

Abstände (pm)	TlGaSe ₂ -II	TlAlSe ₂ -II	K ₀₆₈ Tl ₀₃₂ Tl ³⁺ S ₂ -II	KInS ₂ -II	RbInS ₂ -II
M ³⁺ -X	240.2	237.2	253.0	244.7	244.1
M ⁺ -X	343.5	345.7	334.9	335.3	346.2
X-X1	357.6	353.6	373.0	358.2	353.3
X-X2	384.4	385.6	384.4	384.5	398.5
X-X3	408.5	403.2	407.3	411.3	419.4
X-X4	429.6	434.8	431.9	418.8	427.7
M ⁺ -M ⁺	320.8	316.4	342.0	333.6	336.9
M ⁺ -M ³⁺	402.6	405.6	387.9	388.5	400.3
Winkel (Grad)					
X-M ³⁺ -X4	116.5	116.4	117.2	117.7	118.4
X-M ³⁺ -X1	96.2	96.4	95.0	94.1	92.7
X4-M ⁺ -X3"	68.1	67.8	70.0	70.0	70.3
X-M ⁺ -X3"	73.0	71.3	74.9	75.7	74.6
X-M ⁺ -X4	77.4	77.9	80.3	77.3	76.3

Die Symbolik für Abstände und Winkel bezieht sich auf Abb. 5. Von symmetrieäquivalenten Winkeln wurde nur jeweils einer aufgeführt.

Ein quadratisches Antiprisma ist in Richtung der c-Achse über gemeinsame Flächen (Abb. 7) mit zwei, senkrecht dazu über gemeinsame Kanten mit vier anderen Antiprismen verknüpft. Da die quadratischen Flächen der Antiprismen nicht genau 45° gegeneinander verdreht sind, unterscheiden sich die Längen der verknüpften Kanten etwas. Die M⁺X₄-Tetraeder sind in c-Richtung über gemeinsame Kanten zu Ketten der Stöchiometrie M⁺X₂⁻ verknüpft (Abb. 8). Dadurch werden die Tetraederwinkel am M³⁺-Kation wie aus Tab. 17 ersichtlich deformiert.

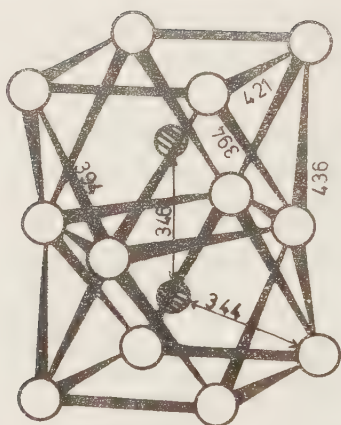


Abb. 7: $\text{Rb}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{Tl}^{3+}\text{S}_2\text{-II}$:
Flächenverknüpfung der
quadratischen Antipris-
men.

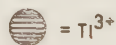
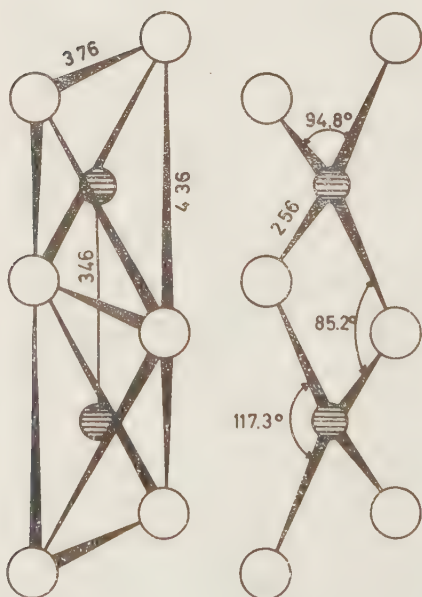


Abb. 8: $\text{Rb}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{Tl}^{3+}\text{S}_2\text{-II}$:
Kantenverknüpfung der
 TlS_4 -Tetraeder in Rich-
tung der c-Achse.

Die Abstände $M^{3+}-X$ sind größer als die Summe der Ionenradien für $KZ = 4$, stimmen aber gut mit der Summe der tetraedrischen Kovalenzradien nach Pauling überein. Die Bindungslängen M^+-X sind durchwegs größer als die Summe der Ionenradien und unterscheiden sich untereinander nur geringfügig. Für Tl^+ - und Rb^+ -Verbindungen ist der Grund hierfür in den sehr ähnlichen Ionenradien zu suchen. Aus der Differenz der Ionenradien von K^+ und Rb^+ würde man jedoch etwas größere Unterschiede in den Bindungslängen M^+-X erwarten. Da dies nicht der Fall ist, kann man annehmen, daß in $TlSe$ -isotypen Hochdruckphasen die Tetraederketten strukturbestimmend sind. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen Kationen erhalten durch die räumliche Anordnung der Ketten zueinander quadratisch antiprismatische Koordinationspolyeder aus Anionen.

Sowohl das c/a -Verhältnis als auch die Parameter der $TlSe$ -isotypen Hochdruckphasen weisen kaum Unterschiede auf. Das führt zu der Vermutung, daß man sich eine Idealstruktur mit bestimmten Werten für c/a und den Parameter x denken kann, in der die Tetraederketten höchstsymmetrisch räumlich zueinander angeordnet sind. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit diesem Gedanken unter rein geometrischen Gesichtspunkten und stellt eine Verbindung zwischen $TlSe$ - und $CsCl$ -Struktur her.

B 5. Geometrische Faktoren der TlSe-Struktur

Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern sind in der Strukturchemie häufiger zu beobachten. Das bekannteste Beispiel dafür ist sicher die Struktur von SiS_2 ^[29], in der auch Verbindungen wie BeCl_2 und $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ kristallisieren. Auch eine SiS_2 -isotype Modifikation von SiO_2 ^[30] ist bekannt. Isoelektronisch zu SiS_2 ist die Baugruppe $[\text{FeS}_2]^-$, durch die die Struktur der Alkali-thioferrate (KFeS_2 , RbFeS_2 und CsFeS_2) ^[31,32] bestimmt ist. Die Anordnung der Ketten zueinander hat zur Folge, daß das zum Ladungsausgleich notwendige Kation M^+ unregelmäßig von acht Anionen umgeben ist. In diesem Zusammenhang muß auch die zu KFeS_2 isotype Verbindung CsGaS_2 ^[33] genannt werden.

In dem System Barium-Eisen-Schwefel wurde eine Reihe von Phasen mit der Stöchiometrie $\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($0.062 \leq x \leq 0.143$) ^[34] gefunden, die als strukturelles Bauprinzip Ketten aus kantenverknüpften FeS_4 -Tetraedern besitzen. Diese Phasen sind Glieder einer homologen Reihe $\text{Ba}_p\text{Fe}_{2q}\text{S}_{4q}$, wobei p und q ganze Zahlen darstellen. Sie unterscheiden sich nur in der Anzahl von Ba-Atomen, die zwischen die Tetraederketten zum Ladungsausgleich eingelagert sind. Als Beispiel sei hier die Phase mit der Zusammensetzung $\text{Ba}_5\text{Fe}_9\text{S}_{18}$ ^[34] genannt.

Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern finden sich auch in den Strukturen der Verbindungen $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ ^[35] und Cu_3VS_4 ^[36]. Die Orientierung der aus den Anionen gebildeten Tetraederketten zueinander ist im $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ so, daß Lücken von den S-Atomen in Form eines Kubooktaeders gebildet werden, in denen sich das vo-

luminöse NH_4^+ -Ionen befindet. Im Cu_3VS_4 entstehen weitere Tetraederlücken, die jedoch nicht besetzt sind.

Eine Besonderheit gegenüber den bis jetzt genannten Verbindungen liegt in der Struktur der Verbindung BaFe_2S_3 ^[37] vor. Sie ist isotyp zu CsCu_2Cl_3 , dessen Struktur von BRINK, BINNENDIJK und VAN DE LINDE ^[38] aufgeklärt wurde. Analog dazu bilden im BaFe_2S_3 die Anionen Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern, die paarweise über gemeinsame Kanten zu Baueinheiten vereint sind, die man als Doppeltetraederketten bezeichnen kann. Diese Baueinheiten sind so zueinander orientiert, daß das Barium gegenüber Schwefel die Koordinationszahl acht erhält, wobei sechs Atome ein trigonales Prisma bilden und die restlichen zwei Atome über Rechteckflächen des Prismas angeordnet sind.

In Anbetracht der aufgeführten Beispiele erhebt sich die Frage, wodurch die TlSe -Struktur besonders ausgezeichnet ist. Um eine Antwort darauf finden zu können ist es notwendig festzustellen, wodurch sich Strukturen, die als gemeinsames Bauprinzip Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern besitzen, unterscheiden können. Als Differenzierungsmerkmale lassen sich anführen:

- 1) Die Form des Tetraeders. Dieser kann regulär oder verzerrt sein. Regulär bedeutet, daß alle Abstände zwischen Mittelpunkt und Eckpunkten des Tetraeders gleich lang sind und die Winkel am Zentralatom 109° betragen. Verzerrungen können in zwei verschiedenen Arten auftreten:
 - a) Abstandsverzerrungen: Darunter versteht man unterschiedliche Abstände zwischen dem Zentralatom und den vier tetraedrisch angeordneten Anionen bei Wahrung des Tetraeder-

winkels von 109° .

- b) Winkelverzerrung: Darunter versteht man die Ausbildung verschiedener Winkel am Zentralatom bei gleichen Abständen zwischen Zentralatom und tetraedrisch angeordneten Anionen.

2) Die Anordnung der Tetraederketten zueinander.

Die beiden genannten Punkte wirken sich auf die Topologie einer Struktur verschieden aus. Durch das in Punkt 1) Gesagte wird die Form der Tetraederkette festgelegt, Punkt 2) ist für die Art und Größe der Lücken verantwortlich, die zwischen den Tetraederketten entstehen. Das Problem besteht nun darin, durch geschicktes Zusammenwirken beider Punkte zu einer Struktur zu kommen, die ein Höchstmaß an Symmetrie und Raumerfüllung besitzt. HÄGG hat derartige Überlegungen zum ersten Mal an der Verbindung $\text{Fe}_2\text{B}^{[39,40]}$ durchgeführt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf TlSe übertragen, weil Fe_2B die Struktur der intermetallischen Phase $\text{CuAl}_2^{[41]}$ besitzt und ein überraschend enger Zusammenhang zwischen dem topologischen Aufbau von $\text{TlSe}^{[28]}$ und CuAl_2 besteht. Abb. 9 macht deutlich, daß nicht nur die Anordnung der Se- bzw. Al-Atome identisch ist, sondern darüber hinaus auch das Tl^+ im $\text{TlSe} = \text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}\text{Se}_2$ die gleiche Lage hat wie Cu im CuAl_2 . Beide Strukturen unterscheiden sich nur dadurch, daß die Zentren der Tetraeder im CuAl_2 leer, im TlSe dagegen von Tl^{3+} besetzt sind. Man kann daher die TlSe -Struktur als aufgefüllte CuAl_2 -Struktur betrachten.

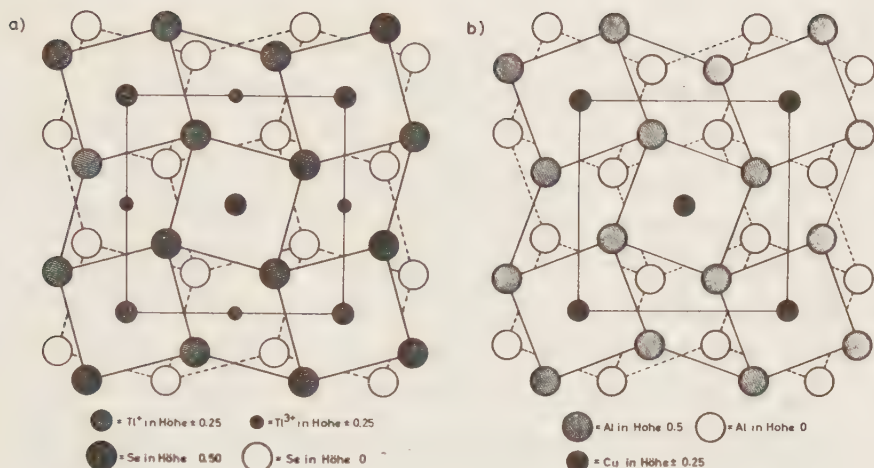


Abb. 9: Gegenüberstellung der Kristallstrukturen von
 a) $\text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}\text{Se}_2$ und b) CuAl_2 (Projektion auf die a,b-Ebene).

In Analogie zu den Überlegungen von HÄGG ergeben sich folgende Bedingungen für eine ideale TlSe -Struktur:

- 1) Für die Se-Atome allein muß eine geometrisch ausgezeichnete Konfiguration derart entstehen, daß die Se-Atome sich in der (110)-Ebene zu einem hexagonalen Muster anordnen, wie es in Abb. 10 gezeigt wird.
- 2) Die Se-Atome bilden Tetraeder, die über Kanten in Richtung der c-Achse zu Ketten verknüpft sind. Die Tetraeder sind jedoch nicht regelmäßig, sondern zu einem Disphenoid spezieller Art verzerrt (vgl. Abb. 11b).

Mit diesen Forderungen läßt sich das zur Idealstruktur gehörende Achsenverhältnis $\alpha = c/a = 0.8165$ und der Parameter $x = 0.167$ errechnen (Ableitung im Anhang C1). Die reellen Strukturen bilden aber meist ein Achsenverhältnis aus, das um den idealen Wert

schwankt. Mit dem röntgenographisch gewonnenen Verhältnis $\alpha = c/a$ von TlSe-Phasen läßt sich durch die Beziehung

$$x = (\alpha^2 + 2)/16 \quad (8)$$

(Ableitung im Anhang C 1.) der Parameter x der realen Struktur gut bestimmen, wenn man davon ausgeht, daß die hexagonale Symmetrie der Anionen in den Ebenen (110) und (1 $\bar{1}$ 0) angestrebt wird. In Tab. 18 sind beobachtete und nach Gleichung (8) berechnete Parameterwerte von TlSe-isotypen Hochdruckphasen zusammengestellt. Die mitaufgeführte Größe φ wird später noch erläutert. Die gute Übereinstimmung der Parameterwerte zeigt, daß die den Rechnungen zugrundegelegte Symmetriebedingung bei den aufgeführten Beispielen nahezu vollständig erfüllt ist.

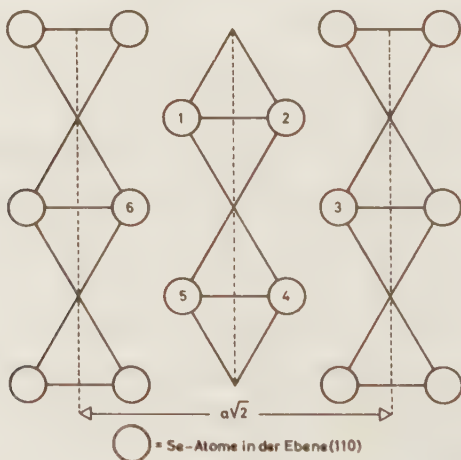


Abb. 10: Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern in einer idealisierten TlSe-Struktur (Projektion auf die (110)-Ebene). In den gestrichelten Linien wird dieses Tetraedersystem von gleichen Systemen (Se-Atome in der (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene) senkrecht geschnitten.

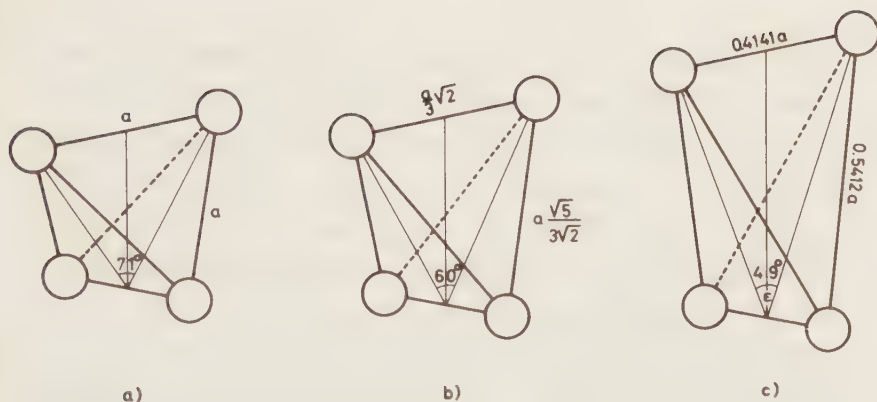


Abb. 11: Vergleich eines regulären Tetraeders (a) mit den verzerrten Tetraedern (Disphenoiden), die unter der Voraussetzung eines regulären, hexagonalen Anionenmusters in der (110)-Ebene (b) bzw. dichtest gepackter, idealer, quadratischer Antiprismen (c) resultieren.

Tab. 18: Vergleiche von beobachteten und nach Gleichung (8) berechneten Parametern der ternären Hochdruckphasen II mit TlSe-Struktur

Verbindung	c/a	Beob. Parameter	Ber. Parameter	Abweichung	$\varphi(^{\circ})$
TlAlSe ₂ -II	0.7795	0.154	0.163	- .009	39.4
TlGaSe ₂ -II	0.7968	0.157	0.165	- .008	37.6
KInS ₂ -II	0.8587	0.163	0.171	- .008	35.0
RbInS ₂ -II	0.8415	0.156	0.169	- .013	35.8
K _{0.68} ⁺ Tl _{0.32} ⁺ Tl ³⁺ S ₂ -II	0.8816	0.170	0.174	- .004	34.0
Rb _{0.85} ⁺ Tl _{0.15} ⁺ Tl ³⁺ S ₂ -II	0.8662	0.167	0.172	- .005	34.8
Idealstruktur	0.8165		0.167		36.9

Damit ergibt sich, daß unter den verschiedenen denkbaren Anordnungsmöglichkeiten von Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern die im TlSe vorliegende durch ihre Symmetrie besonders ausgezeichnet ist. Aus Abb. 10 ist zu erkennen, daß die Ketten so zueinander stehen, daß die mit den Zahlen 1 bis 6 gekennzeichneten Atome ein Sechseck bilden. Durch diese spezielle Anordnung der Tetraederketten entstehen Anionenpolyeder in Form verzerrter, quadratischer Antiprismen, deren Mitten von Tl^+ besetzt sind. Man kann daher als ordnendes Element für den Aufbau der TlSe-Struktur auch quadratische Antiprismen heranziehen. Dies gibt Anlaß zu der Überlegung, welche Werte für den Parameter x und das Achsenverhältnis c/a notwendig sind, um eine Struktur zu erhalten, die eine dichteste Packung von regulären, quadratischen Antiprismen darstellt. Um mit der Punktlage $8h$ in der Raumgruppe $I4/mcm$, der TlSe angehört, derartige Anionenpolyeder zu erhalten wird ein Parameterwert von $x = 0.15$ benötigt. Dadurch ergibt sich das Achsenverhältnis c/a zwangsläufig zu 0.9102 (Ableitung im Anhang, C 2.). Durch die Lage der quadratischen Antiprismen zueinander bilden sich, wie bei der idealen TlSe-Struktur nach HÄGG, wieder zu einem Disphenoid verzerrte Tetraeder, jedoch mit etwas anderer geometrischer Form. Ein Vergleich der beiden Disphenoide (Abb. 11b und c) zeigt, daß im Fall der hypothetischen Struktur aus regulären, quadratischen Antiprismen der für die hexagonale Symmetrie in der (110)-Ebene wichtige 60° -Winkel im Disphenoid nicht eingehalten werden kann. Daraus folgt, daß die Ausbildung regulärer, quadratischer Antiprismen eine insgesamt weniger symmetrische Anordnung der Anionen ergibt. Bis jetzt ist noch kein Beispiel

einer TlSe-isotypen Verbindung bekannt, in der reguläre, quadratische Antiprismen verwirklicht sind. Man kann also sagen, daß die TlSe-Struktur durch Verzicht auf reguläre Polyeder insgesamt einen Gewinn an Symmetrie erzielt.

Für die Lage der quadratischen Antiprismen im TlSe lassen sich ebenso wie im Fall der Tetraederketten geometrische Beziehungen ableiten. Dazu wird eine Größe φ eingeführt, die den Winkel angibt, um den die quadratischen Flächen des Antiprismas gegeneinander verdreht sind ($0^\circ \leq \varphi \leq 45^\circ$). Durch φ , das Achsenverhältnis $\alpha = c/a$ und die Länge der a-Achse lassen sich Metrik und Ortsparameter der TlSe-Struktur eindeutig festlegen. Drückt man durch diese Größen strukturbestimmende Anionenabstände aus, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$U_1 = \frac{a}{2}\sqrt{2} (1 - \operatorname{tg} \varphi/2) \quad ; \quad (10)$$

$$U_2 = \frac{a}{2} \sqrt{2 \operatorname{tg}^2 \varphi/2 + \alpha^2} \quad ; \quad (11)$$

$$U_3 = \frac{a}{2} \sqrt{(1 - \operatorname{tg} \varphi/2)^2 + \alpha^2} \quad ; \quad (12)$$

$$U_4 = a/2 \cdot \cos \varphi/2 \quad ; \quad (13)$$

(Ableitungen im Anhang C 3.). Der Parameter x in Abhängigkeit von φ kann durch Gleichung:

$$x = \frac{1}{4}(1 - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}) \quad (14)$$

dargestellt werden. Wenn die Se-Atome nun eine Konfiguration erhalten sollen, die zu einer guten Raumerfüllung und zu einer möglichst hohen Symmetrie führt, so muß die Streuung der Zahlenwerte U_1 , U_2 , U_3 und U_4 um einen gemeinsamen Wert möglichst klein sein. Berechnungen dieser Art wurden bereits früher bei CuAl_2 durchgeführt^[42]. Dabei wurde α zu 0.82 und φ zu 38.2°

ermittelt ($\varphi = 38.2^\circ$ entspricht nach Gleichung (14) einem Parameter von $x = 0.163$). Diese Werte stimmen gut mit denen überein, die von HÄGG abgeleitet wurden ($\alpha = 0.817$ und $x = 0.167$). Unter Anwendung des Symmetrieprinzips von HÄGG^[39] - hexagonale Anordnung der Se-Atome in der (110)-Ebene - ergibt sich eine Abhängigkeit des Winkels φ von dem Achsenverhältnis α . Dann gilt nämlich $U_1 = U_2$, woraus folgt:

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2} - \frac{\alpha^2}{4} \quad . \quad (15)$$

Bemerkenswert ist noch die Abhängigkeit der Größe φ von U_1 :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = 1 - \frac{2U_1}{a\sqrt{2}} \quad . \quad (16)$$

Wie man aus Abb. 25 (Anhang C 3.) entnehmen kann, stellt der Abstand U_1 einen limitierenden Faktor für φ und damit für den Parameter x dar. Im Fall der TlSe-isotypen Hochdruckphasen kann U_1 nicht kleiner werden, als die Summe der Anionenradien.

Die Gewohnheit, Strukturen mit den Konzept dichtester Kugelpackungen oder durch Verknüpfung gängiger Polyeder wie Tetraeder oder Oktaeder zu beschreiben, schließt oft den Versuch aus, andere Betrachtungsweisen anzuwenden. Dabei geht manchmal die Möglichkeit verloren, auf anschauliche Art Beziehungen zwischen Strukturen herzustellen, die nicht auf den ersten Blick erkennbar sind. Im folgenden Abschnitt wird eine Struktursystematik aufgezeigt, die sich mit Stapelvarianten bestimmter Netze und unterschiedlicher Besetzung der dadurch entstandenen Lücken befaßt, wobei sich die TlSe-Struktur zwanglos in dieses Konzept einpaßt.

B 6. Struktursystematik mit 4^4 - und 3^2434 -Netzen

Zur Strukturbeschreibung mit Netzen bedient man sich heute einer Symbolik, die gleich zu Anfang dieses Abschnittes einer näheren Erklärung bedarf.

1) Die Art des Netzes:

Um die Art eines Netzes zu kennzeichnen, benutzt man das Schläfli-Symbol. Danach wird ein planares Netz aus Atomen durch die Angabe der Art und Zahl von gleichseitigen Vielecken, die jeden nichtäquivalenten Punkt eines Netzes umgeben, beschrieben. Die Zahl 3 steht für Dreiecke, 4 für Vierecke und 6 für Sechsecke. Die Häufigkeit eines Polygons zeigt ein "Exponent" an. Beispiele sind in Abb. 12 mit den dazu gehörenden Schläfli-Symbolen dargestellt.

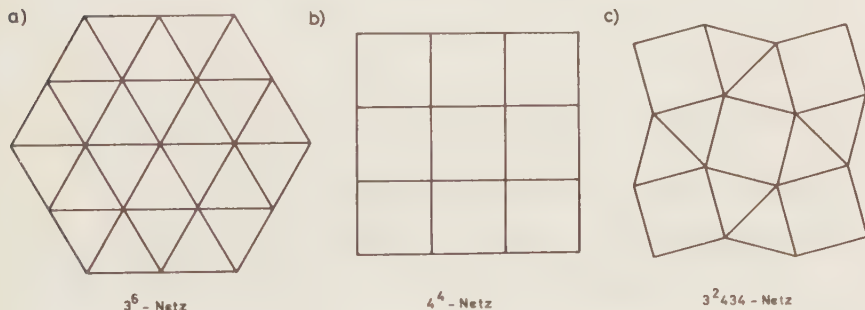


Abb. 12: Zur Schläfli-Nomenklatur von Netzen.

2) Stapelung der Netze:

In diesem Fall hat man leider noch keine einheitliche Lösung gefunden. Bekannt sind die Kennzeichnungen für Schichtfolgen

in dichtesten Kugelpackungen. Hier bilden die Anionen 3^6 -Netze, die prinzipiell zwei verschiedene Arten von Lagemöglichkeiten zueinander haben.

- a) Direkt übereinander: Derartig gelagerte Schichten werden mit der Buchstabenfolge AA bezeichnet. Im Fall von 3^6 -Netzen bilden sich dadurch trigonal prismatische Lücken.
- b) Stapelung mit Zentrierung: Sie geschieht in der Weise, daß Punkte einer Schicht sich über der Mitte der darunterliegenden Dreiecke befinden. Die Kennzeichnung dieser Schichtfolge geschieht mit den Buchstaben ABC. Drei verschiedene Buchstaben werden notwendig, weil durch die Symmetrie des 3^6 -Netzes auch drei verschiedene Lagemöglichkeiten mit Zentrierung gegeben sind.

Die hexagonal dichteste Kugelpackung kann dadurch mit den Buchstaben ABA..., die kubisch dichteste Kugelpackung mit ABCA... charakterisiert werden.

Eine Übertragung dieses Prinzips auf 4^4 -Netze ist ohne Schwierigkeiten möglich. Danach bedeutet AA ein direktes Übereinanderliegen der Netze, AB eine Stapelung mit Zentrierung. Für $3^2 4^3 4$ -Netze wird jedoch eine neue Symbolik zur Kennzeichnung von Schichtfolgen eingeführt, die sich aus folgender Überlegung ergibt:

Ausgehend von einem 4^4 -Netz können durch eine kombinierte Rotation der Quadrate zwei $3^2 4^3 4$ -Netze erhalten werden, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, aber nicht deckungsgleich sind (Abb. 13). Zu den strukturellen Konsequenzen, die sich aus den verschiedenen Stapelfolgen dieser Netze ergeben, wird später Stellung genommen. Besetzt man die Ecken der

netzbildenden Polygone mit Anionen, so läßt sich das in Abb. 13a gezeichnete 4^4 -Netz mit den Punktlagen der zweidimensionalen Raumgruppe $p4m$ wie folgt beschrieben:

Anionen in 1a: 0,0 ;

die Elementarzelle entspricht hier der Größe eines Quadrates.

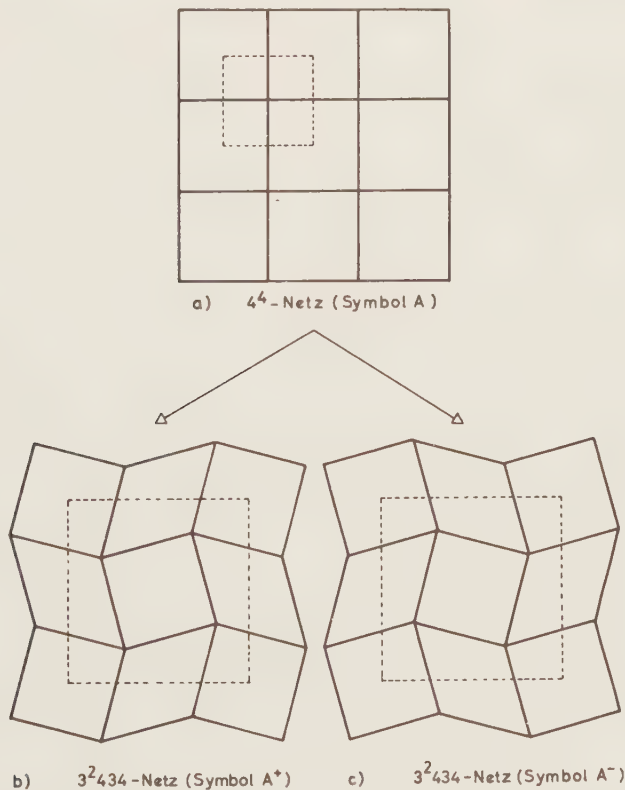


Abb. 13: Ableitung von $3^2 4 3 4$ -Netzen aus einem 4^4 -Netz.

Beim Übergang vom quadratischen Netz zum $3^2 4 3 4$ -Netz geht die ursprüngliche Symmetrie des Anionennetzes verloren. Aus diesem Grund ist es erforderlich, die Kantenlänge der Elementarzelle

zu verdoppeln. Die Symmetrierniedrigung des Netzes hat zur Folge, daß die Anordnung der Anionen nicht mehr mit Punktlagen der zweidimensionalen Raumgruppe $p4m$ beschrieben werden kann, sondern die Wahl einer neuen Raumgruppe notwendig wird, nämlich $p4g$. Hier bietet sich für die Anionen die Punktlage

$$4c: x, \frac{1}{2} + x; \bar{x}, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \bar{x}; \frac{1}{2} - x, x$$

an. Das dadurch entstehende Netz ist in Abb. 14b dargestellt. Das Spiegelbild dazu (Abb. 13c) ist symmetrisch äquivalent und kann durch die Punktlagen

$$\frac{1}{2} + x, x; \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x; x, \frac{1}{2} - x$$

beschrieben werden. Da die Schichten von gleicher Art sind, werden sie mit dem gleichen Buchstaben A bezeichnet. Ihr spiegelbildliches Verhalten zueinander wird durch ein Vorzeichen (A^+ bzw. A^-) charakterisiert (vgl. Abb. 13b und c). Es muß darauf hingewiesen werden, daß ein ideales $3^2 434$ -Netz - d.h. alle Polygone haben gleichlange Seiten - nur bei einem Parameterwert von $x = 0.18$ entsteht (Anhang C 4.). Es bedeutet aber für das Netz keine Symmetrierniedrigung, wenn die Dreiecke nicht mehr gleichseitig, sondern nur noch gleichschenkelig sind. Aus diesem Grund wird auch in solchen Fällen das Schläfli-Symbol $3^2 434$ verwendet. Mit dem eingeführten Formalismus lassen sich nun die Stapelvarianten von $3^2 434$ -Netzen wie folgt beschreiben:

- 1) $A^+ A^+ = A^- A^-$: Die Netze liegen direkt übereinander und damit auch die netzbildenden Atome. In der Literatur wird diese Art als symmetrische Stapelung bezeichnet^[43] (vgl. Abb. 14a).
- 2) $A^+ A^- = A^- A^+$: Die Netze liegen verdreht übereinander. In der Literatur findet man dafür die Bezeichnung antisymmetrische Stapelung^[43] (vgl. Abb. 14c).

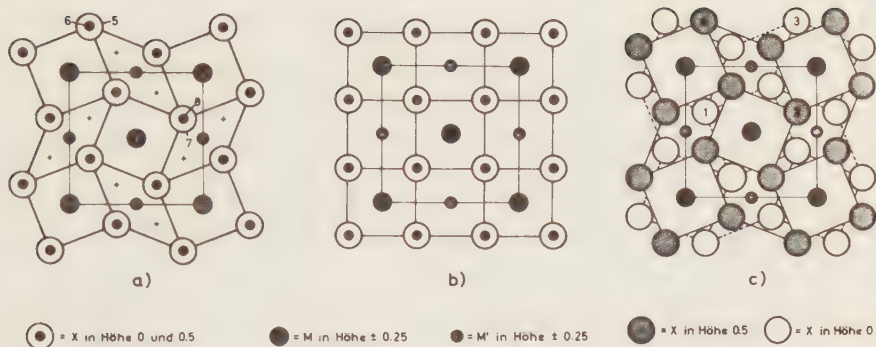
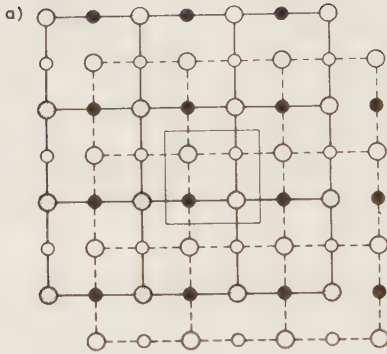


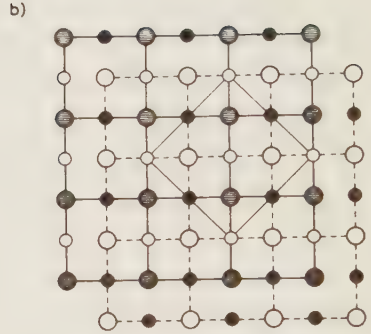
Abb. 14: Ableitung von Strukturen aus der CsCl-Struktur (b) durch Verzerrung der 4^4 -Netze zu 3^2434 -Netzen und anschließende symmetrische (a) bzw. antisymmetrische (c) Stapelung (Erläuterung im Text).

In Tab. 19 und 20 sind einige Stapelfolgen von 4^4 - und 3^2434 -Netzen zusammengestellt. Bei der Ermittlung der allgemeinen Stöchiometrie wurde davon ausgegangen, daß die Atome X Netze bilden, während die anderen Buchstaben Atome oder Kationen darstellen, die Lücken besetzen. Als Beispiele sind viele intermetallische Phasen vertreten, weil dort die Variationsmöglichkeiten von Stapelungen größer sind. Um das Strukturprinzip der quadratischen Netze etwas zu verdeutlichen, wurden Projektionen von Strukturen angefertigt, die in Tab. 19 aufgeführt sind (Abb. 15 a-e).

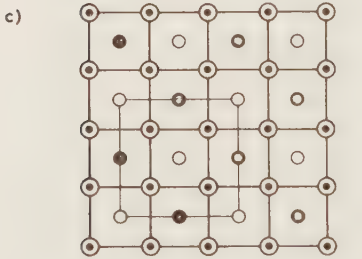
Einige Beispiele aus Tab. 20 bedürfen noch einer näheren Erklärung. PtPb_4 und NbTe_4 besitzen zwar die gleiche Bruttoformel, unterscheiden sich jedoch strukturell durch die Anordnung der für die Stöchiometrie erforderlichen Leerstellen. Bei PtPb_4 ist jede zweite Antiprismenschicht leer, während bei NbTe_4 sich



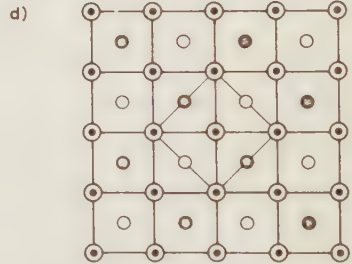
○ = J in Höhe $\frac{1}{2} - z$ ○ = J in Höhe $z = 0.39$
 ● = Hg in Höhe 0.75 ○ = Hg in Höhe 0.25



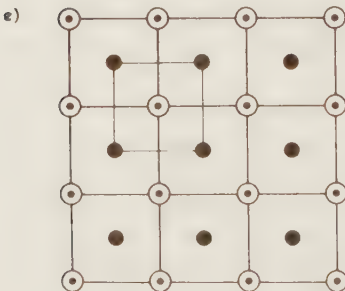
○ = S in Höhe 0 ● = S in Höhe 0.50
 ● = Zn in Höhe 0.75 ○ = Zn in Höhe 0.25



● = Ca in Höhe 0.5 ○ = Ca in Höhe 0
 ● = F in Höhe 0.25 und 0.75



● = Pb in Höhe $z = 0.24$ ○ = Pb in Höhe $-z$
 ● = O^{2-} in Höhe 0 und 1



● = Cl in Höhe 0 und 1 ● = Cs in Höhe 0.5

Abb. 15: Projektionen in Richtung [001] von Strukturen, die sich aus 4^4 -Netzen aufbauen lassen (vgl. Tab. 19).

- a) HgJ_2^*
- b) ZnS
- c) CaF_2
- d) PbO^*
- e) CsCl

* (rote Modifikation)

leeres und besetztes Antiprisma innerhalb einer Schicht abwechseln. CoSiNb_4 ^[43] kann als aufgefüllte NbTe_4 -Struktur bezeichnet werden. SiB_2Mo_5 ^[43] ist eine geordnete Variante von B_3Cr_5 mit Si in verzerrten, quadratischen Antiprismenlücken und Bor in trigonalen Prismenlücken.

Tab. 19: Strukturen, die sich durch verschiedenartige Stapelung von 4⁻-Netzen und unterschiedliche Besetzung der resultierenden Lücken ableiten lassen

Stapelfolge	Art u. Zahl der Lücken pro Schichtatom	BZ		Stöchiometrie	Beispiele
AA	1 WL	1		MX	CsCl ^[44] , PbO(rot) ^[44]
		0.5		MX_2	CaF_2 ^[44] , FeSi_2 ^[45] PtSn_2 ^[45]
AB	6 TL, 1.5 OL	TL	OL	MX_2 M_3X M_2X MX MX_2	HgJ_2 (gelb) ^[44] Cr_3Si ^[45] Li_2O ^[44] ZnS ^[44] HgJ_2 (rot) ^[44]
		0	1/3		
		1/2	0		
		1/3	0		
		1/6	0		
AA BB	0.5 WL, 1 TL	1	1	$\text{MM}'_2\text{X}_2$	ThCr_2Si_2 ^[46]
		1	0.5	$\text{MM}'\text{X}_2$	TlFeS_2 ^[47]
		1	0	MX_2	MoSi_2 ^[45]

WL = Würfellücke, OL = Oktaederlücke, TL = Tetraederlücke

BZ = Besetzungszahl

Sind schichtbildende und lückenbesetzende Atome von derselben Art, so resultiert für die Schichtfolge AA die Po-Struktur, für AB die W-Struktur.

Tab. 20: Strukturen, die sich durch verschiedenartige Stapelung von 3^2434 -Netzen und unterschiedliche Besetzung der resultierenden Lücken ableiten lassen

Stapelfolge	Art u. Zahl der Lücken pro Schichtatom	BZ				Stöchiometrie	Beispiele
$A^+A^+=A^-A^-$	1 TPL, 0.5 WL	TPL		WL		$MM'X_2$ $M_2M'X_2$	$CoGaGa_2$ ^[45] Si_2UU_2 ^[45]
		0.5		1			
		1		1			
$A^+A^-=A^-A^+$	0.5 APL, 0.5 TL	APL		TL		MX_2 $MM'X_4$ MX_4 $MM'X_2$	$CuAl_2$ ^[45] $CoSiNb_4$ ^[42] $PtPb_4, NbTe_4$ ^[42] $Te^+Te^{3+}Se_2$ ^[47]
		1		0			
		1		0			
		0.5		0			
		1		1			
$A^+A^+A^-A^-$	0.25 APL, 0.25 WL, 0.5 TPL, 0.25 TL	APL	WL	TPL	TL	$MM'X_4$ $MM'M''_2X_4$	$PdGaGa_4$ ^[42] $BCrB_2Cr_4,$ $SiMoB_2Mo_4$ ^[42]
		1	1	0	0		
		1	1	1	0		

TPL = Lücke in Form eines trigonalen Prismas

APL = Lücke in Form eines quadratischen Antiprismas

WL = Würfellücke

TL = Tetraederlücke

BZ = Besetzungszahl

Um die Stapelfolge der 3^2434 -Netze charakterisieren zu können, wurde diese aus einem quadratischen Netz abgeleitet. Hieraus ersieht man schon den engen Zusammenhang, der zwischen den Strukturen bestehen muß, die sich aus quadratischen und aus 3^2434 -Netzen aufbauen lassen. Als ein strukturellchemisch interessanter Aspekt sei hier die Beziehung zwischen den Strukturen von $CsCl$, $TlSe$ und $CoGa_3$ herausgegriffen, die sich aus der Verwandtschaft der genannten Netze ergibt.

Stapelt man quadratische Anionennetze in Abständen, die der Kantenlänge eines Quadrates entsprechen, übereinander, so entstehen gleich große, würfelförmige Lücken, die in Abb. 14b mit Atomen der Sorte M und M' besetzt sind. Handelt es sich dabei um Atome einer Sorte, so resultiert daraus die CsCl-Struktur. Elektrostatisch gesehen sind jedoch direkt übereinandergelagerte Anionennetze ungünstig. Folglich ist die Stabilität der CsCl-Struktur nur dann gegeben, wenn gleich große Kationen eine gleichartige Umgebung erzwingen. Setzt man jedoch in der Größe unterschiedliche Kationen in die Lücken, so findet die vorher beschriebene Verzerrung der 4^4 -Netze zu $3^2 4 3 4$ -Netzen statt. Durch die Stapelfolge $A^+ A^-$ der Netze wird aus der würfelförmigen Koordination für M ein aus elektrostatischer Sicht günstigeres, quadratisches Antiprisma, für M' erhält man eine tetraedrische Koordination, da die in Abb. 14c mit den Ziffern 1 bis 4 bezeichneten Anionen nicht mehr zur näheren Koordinationssphäre von M' gezählt werden können. In diesem Fall handelt es sich um ein Analogon zur TlSe-Struktur. Es ist aber auch eine Stapelung $A^+ A^+$ der Netze denkbar. Wie Abb. 14a zeigt, führt dies jedoch für M wieder zu einer würfelförmigen Anionenumgebung, für M' dagegen zu einer quadratischen Koordination. Die in Abb. 14a mit 5 bis 8 gekennzeichneten Atome liegen bereits von M' zu weit entfernt. Verbindungen, in denen diese Anordnung verwirklicht ist, sind bis jetzt noch nicht bekannt. Dagegen existiert eine intermetallische Phase CoGa_3 (vgl. Tab. 20), in der ein Teil der Ga-Atome $3^2 4 3 4$ -Netze bildet, die restlichen Ga-Atome die Würfelloücken und Co die Hälfte der in Abb. 15c durch Kreuze gekennzeichneten trigonalen Prismenlücken besetzt.

Analog aufgebaute, ternäre Chalkogenide sind bis jetzt noch nicht bekannt. Der Grund liegt sicher in der Schwierigkeit, eine Kationenkombination MM' zu finden, die die Besetzung der genannten Lücken möglich macht.

Es erscheint wichtig darauf hinzuweisen, daß im Gegensatz zu dichtesten Kugelpackungen, die auch Lücken enthalten, in der von CsCl abgeleiteten TlSe-Struktur die Koordinationszahlen 4 und 8 realisiert sind. Man trifft deshalb die Struktur vorwiegend dort an, wo neben kleinen auch große Atome vorhanden sind, die nicht mehr in die Oktaederlücke einer dichtesten Kugelpackung passen.

Diese qualitativ geschilderten Zusammenhänge lassen sich auch durch Gruppen-Untergruppen-Beziehung darstellen. Man kann zeigen, daß man ausgehend von der hochsymmetrischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, der die CsCl-Struktur angehört, durch Symmetrieabbau zu den Raumgruppen gelangen kann, denen die in Tab. 19 und 20 aufgeführten Verbindungen angehören. In Abb. 16 ist der Symmetrieabbau schematisch für Strukturen dargestellt, die sich aus 4^4 - bzw. aus $3^2 4^3 4$ -Anionennetzen aufbauen lassen. Die Frage nach den Einflüssen für das Auftreten einer bestimmten Struktur läßt sich nicht allgemein beantworten, sondern muß von Fall zu Fall diskutiert werden. So gibt es bei den ternären Chalkogeniden ein Analogon zur intermetallischen Phase $CuAl_2$, nämlich TlSe, jedoch aus bereits genannten Gründen keines zu der Phase $CoGa_3$. Man sieht daraus, daß eine Struktursystematik zwar eine Vielzahl möglicher Anordnungen von Atomen zueinander erfassen kann, Aussagen über das Auftreten eines Strukturtyps aber erst im Zu-

sammenhang mit Überlegungen, die chemische Bindung sowie Art und Größe der am Aufbau einer Verbindung beteiligten Atome betreffen, möglich sind.

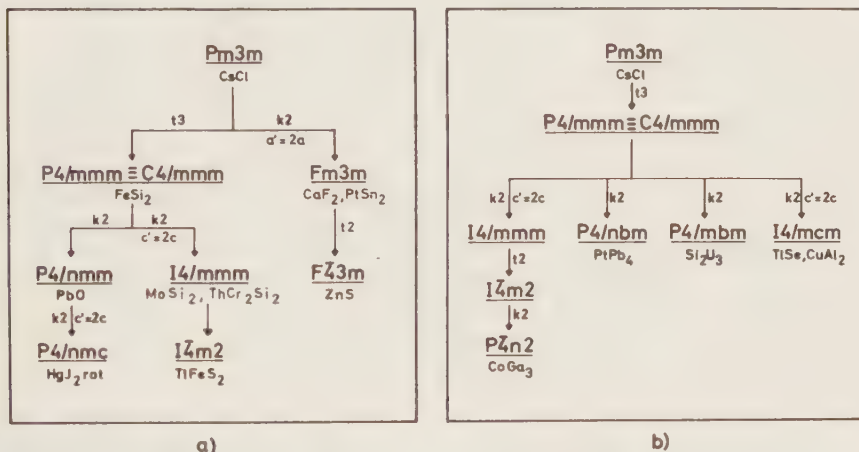


Abb. 16: Gruppe-Untergruppe-Beziehungen von Kristallstrukturen, die sich vom CsCl-Typ ableiten lassen. Jede in der Übersicht auftretende Raumgruppe ist eine maximale Untergruppe derjenigen Raumgruppe, von der der Verbindungsfeil ausgeht. Dabei bedeutet t eine translationengleiche, k eine klassengleiche Untergruppe. Der Index der Symmetriereduktion ist diesen Buchstaben nachgestellt. Die erforderliche Änderung der Elementarzellenmetrik bei klassengleichen Übergängen ist angegeben.

Bei den in Tab. 19 und 20 aufgeführten Verbindungen handelt es sich um relativ einfache Strukturtypen, von denen bewußt nur einige besonders wichtige herausgegriffen wurden. Daß die Struktursystematik quadratischer Netze auch auf komplizierte Strukturen angewendet werden kann, soll abschließend für die bereits in Abschnitt B 2.1.2. betrachtete Struktur von TlGaSe_2 gezeigt wer-

den. Hierzu werden durch die Struktur senkrecht zur Richtung $c \cdot \sin \beta$ Ebenen gelegt. Dabei stellt sich heraus, daß reine Selenschichten und solche aus Selen und Thallium im Verhältnis 1:1 am Aufbau von TlGaSe_2 beteiligt sind. Ein Blick in Richtung der geschnittenen Achse läßt erkennen, daß die Atome einer Schicht annähernd quadratisch angeordnet sind. Dabei laufen die Kanten der Quadrate entlang der Flächendiagonalen der a, b -Ebene, wobei a und b Achsen der monoklinen Elementarzelle sind. Die Abweichung vom idealen Polygon, sowie von der aus Least-Squares-Rechnungen ermittelten "besten" Ebene sind bei reinen Anionenschichten geringer als bei solchen, die Thallium enthalten (vgl. Abb. 17). Die Beträge halten sich jedoch in Grenzen, die es erlauben von quadratischen Netzen zu sprechen.

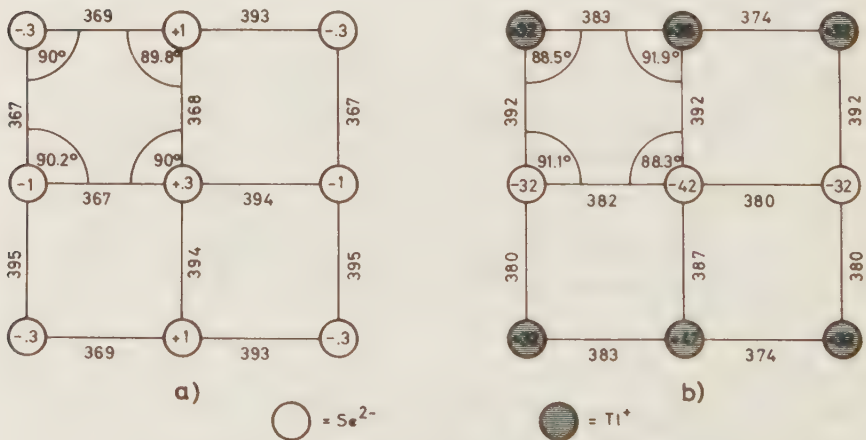


Abb. 17: Annähernd quadratische Netze in der Struktur von TlGaSe_2 . Die Auslenkungen der Atome aus der durch ein Least-Squares-Verfahren ermittelten "besten" Ebene sind ebenso wie die Atomabstände in pm angegeben.

Zur Wahrung der Stöchiometrie müssen in der Struktur reine Anionenschichten und Schichten aus Kationen und Anionen (vgl. Abb. 17) im Verhältnis 1:2 vorhanden sein. Bei TlGaSe_2 kann man sich zur Beschreibung der Schichtfolge nicht mehr einer einfachen Buchstabenfolge derart bedienen, wie sie von dichtesten Kugelpackungen her bekannt ist. Um die Besonderheiten der Stapelung zu beschreiben, wird ein neues Koordinatensystem gewählt, das sich zum monoklinen Achsensystem in der in Abb. 18 dargestellten Weise verhält. Danach sind die Richtungen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ der monoklinen Zelle nun die neuen Basisvektoren. Der Betrag der Vektoren ergibt sich aus der Beziehung

$$a_t = b_t = \frac{1}{2} \sqrt{a_m^2 + b_m^2} \quad .$$

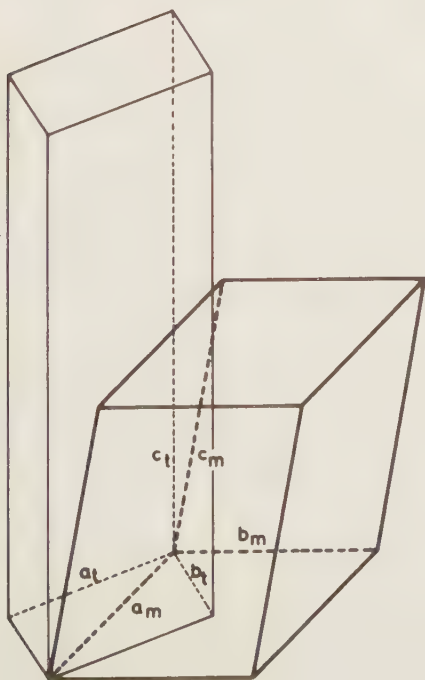


Abb. 18: Beziehung zwischen der korrekten, monoklinen Elementarzelle (a_m, b_m, c_m) von TlGaSe_2 und einer pseudotetragonalen Zelle (a_t, b_t, c_t).

Die Stapelachse und damit Projektionsrichtung, in der die Schichten betrachtet werden, soll eine Achse sein, die zur c-Achse des monoklinen Systems in folgender Beziehung steht (vgl. Abb. 18):

$$c_t = 2c_m \sin \beta.$$

In Abb. 19 sind die aufeinanderfolgenden Schichten gezeichnet, wobei die erste Schicht stets als Bezugspunkt mit angegeben ist. Die Translationsbeträge in Bruchteilen von a_t und b_t geben die Verschiebung der Netze in Richtung der Basisvektoren zum 1. Netz an. Der Ursprung wurde dabei in den linken oberen Punkt des ersten Netzes gelegt. In dem zur Beschreibung gewählten Achsen-system beträgt die Identitätsperiode 12 Schichten. Man kann sich dies verdeutlichen, wenn man jeweils drei aufeinanderfolgende Schichten der Abb. 19 zu Schichtpaketen zusammenfaßt. Diese entsprechen dann genau den aus $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ -Baueinheiten bestehenden Schichten, die bereits in Abschnitt B 2.1.2. erwähnt wurden. Die Verschiebung dieser Schichtblöcke gegeneinander ist in Abb. 20 schematisch dargestellt. Dieses spezielle Baumuster war auch der Grund für die lange, pseudotetragonale c-Achse von 3000 pm, die bei ersten röntgenographischen Untersuchungen von TlGaSe_2 gefunden wurde. Später konnte dann gezeigt werden, daß in einer monoklinen Aufstellung (Zusammenhänge siehe Abb. 18) sich die Identitätsperiode auf 6 Schichten verkürzt, wobei die monokline c-Achse nicht mehr senkrecht, sondern in einem Winkel $\beta = 101^\circ$ zu den Schichten steht.

Die Stapelung der quadratischen Netze im TlGaSe_2 führt durch verschieden große Schichtabstände zu verzerrt trigonalen Prismen aus Selenatomen, die von Thallium besetzt werden (vgl. Abb. 21).

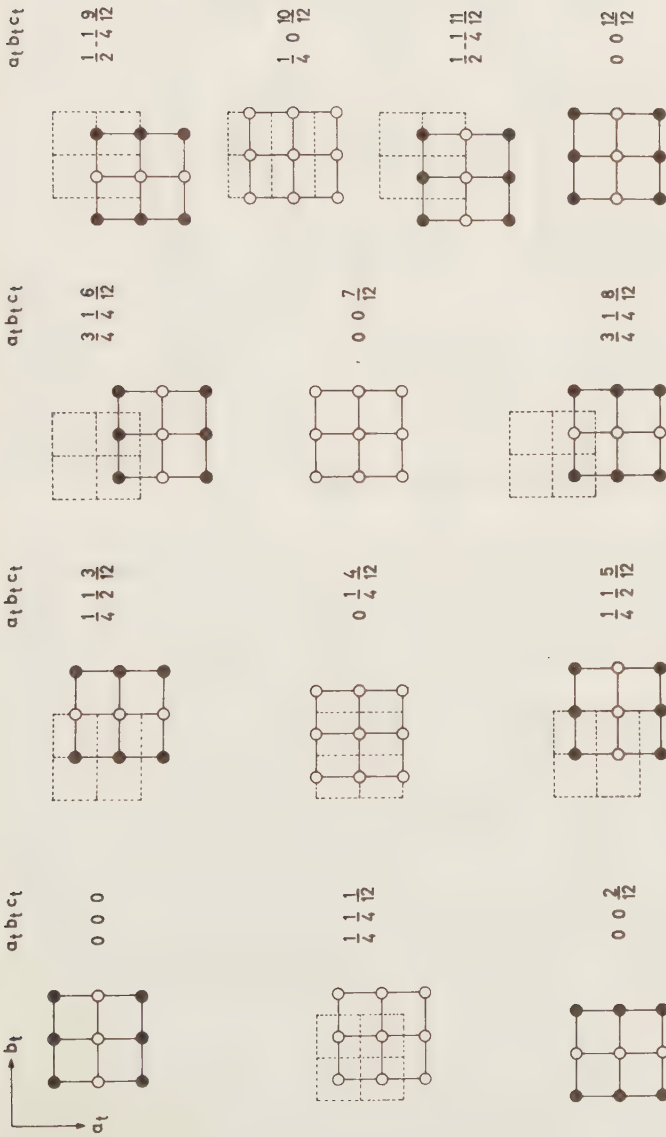


Abb. 19: Abfolge der quadratischen Netze im TlGaSe_2 (pseudotetragonale Aufstellung, Projektion auf die a_t, b_t, c_t -Ebene). Weiße Kreise stehen für Se^{2-} , schwarze Punkte für Tl^+ . Die auf die Lage der ersten Schicht bezogenen Verschiebungsbeträge der folgenden Schichten in den Richtungen a_t, b_t, c_t sind in Bruchteilen der Achslängen angegeben. Drei aufeinanderfolgende Schichten, die zu einem Schichtpaket zusammengefaßt werden können, sind jeweils untereinander gezeichnet.

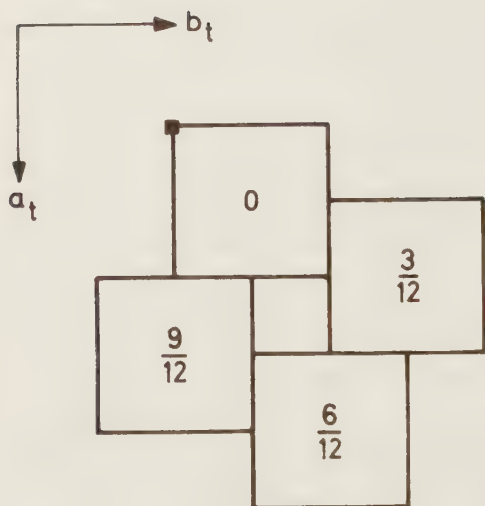


Abb. 20: TlGaSe_2 : Relative Lage der Schichtpakete, die durch Zusammenfassung dreier, aufeinanderfolgender Schichten entstehen (vgl. Abb. 19).

Gallium ist tetraedrisch von vier Se-Atomen umgeben. Die Tetraederlücken entstehen durch die spezielle Aufeinanderfolge der in Abb. 17 dargestellten 4^4 -Netze. Auf drei Schichtatome trifft eine Tetraederlücke, woraus die Stöchiometrie TlGaSe_2 resultiert. Aus Abständen und Winkeln, die der Originalliteratur^[23] entnommen werden können, ist zu sehen, daß die Tetraeder im Gegensatz zu den trigonalen Prismen regelmäßig ausgebildet sind. Insofern kann man sagen, daß die Stapelung der 4^4 -Netze im TlGaSe_2 eine ausgewogene Möglichkeit darstellt, dem dreiwertigen Kation eine nahezu ideale, tetraedrische Anionenumgebung unter Berücksichtigung einer hohen Koordinationszahl für das einwertige Kation zu verschaffen und dabei Abstoßungskräfte gleichgeladener Ionen gering zu halten. Dieser Strukturtyp wird sich also besonders für $\text{MM}'\text{X}_2$ -Verbindungen eignen, in denen sich die Kationen M und M' erheblich in ihrer Größe unterscheiden und bei

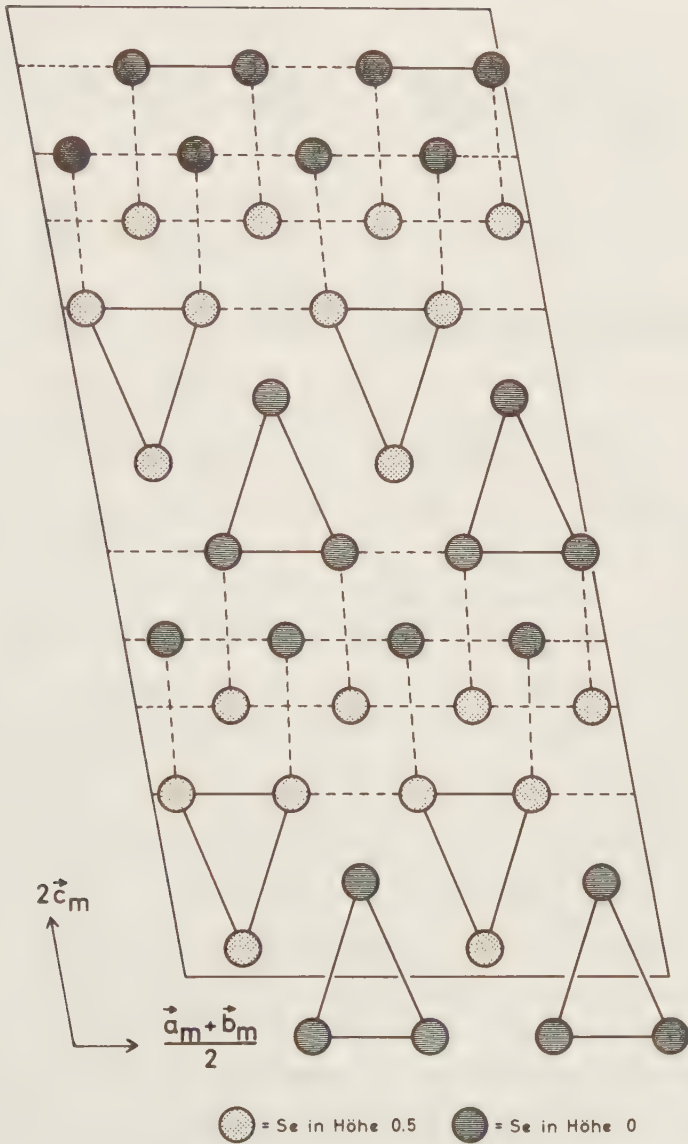


Abb. 21: TlGaSe_2 : Projektion auf die Ebene (110) . Um die Lage der trigonalen Prismen zueinander zu verdeutlichen sind die Höhen idealisiert und in Bruchteilen der halben Projektionsachse angegeben.

denen das dreiwertige Kation keine Verzerrung seiner tetraedrischen Umgebung zuläßt. Damit stellt die TlGaSe_2 -Struktur eine Alternative zur TlSe -Struktur dar, in der die Tetraeder um das M' -Kation winkelvezerrt sind.

Eine andere Möglichkeit, gemischte Schichten aus Anionen und Kationen im Verhältnis 1:1 zu erhalten, ist in der Perowskitstruktur verwirklicht. Betrachtet man diese in Richtung der kubischen Achse und nicht in der Richtung der Raumdiagonalen, so sind quadratische Netze zu erkennen. Die Stapelung erfolgt so, daß alternierend gemischte Schichten nach Abb. 22b und reine Anionenschichten zentriert übereinandergelegt sind. Dabei entstehen Oktaederlücken nur aus Anionen und solche aus Kationen und Anionen. Tetraederlücken werden immer gemeinsam von Kationen und Anionen gebildet. Daraus resultiert eine eingeschränkte Zahl von Lücken, die durch Kationen besetzbar sind. In diesem Fall sind es die nur aus Anionen gebildeten Oktaederlücken. Dieser Einschränkung weicht das System TlGaSe_2 einfach dadurch aus, daß es das stöchiometrische Verhältnis 1:1 von Kation zu Anion in einer Schicht anders realisiert. Abb. 22 zeigt die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten im Fall von TlGaSe_2 und Perowskit. Mit den TlGaSe_2 -Schichten lassen sich nun auch Tetraeder aus reinen Anionen erzeugen und durch die bereits beschriebene Stapelfolge und ein bestimmtes Verhältnis von reinen Anionenschichten zu gemischten Schichten die erforderliche Stöchiometrie erreichen. Mit dem Vergleich sollte gezeigt werden, daß durch geringe Variation eines Strukturbauteiles, der einem sehr bekannten Strukturtyp entnommen wurde, auch komplizierte Strukturen wie TlGaSe_2 ihre Fremdartigkeit bei näherer

Betrachtung verlieren.

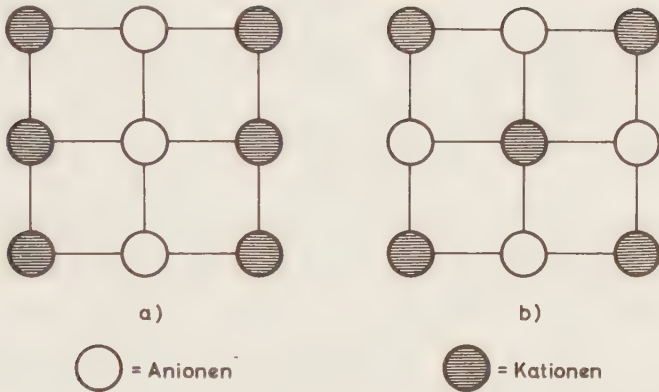


Abb. 22: Gemischte Anionen-Kationen-Schichten a) im TlGaSe_2 ,
b) im Perowskit.

C Anhang

C 1. Geometrische Faktoren einer idealisierten TlSe-Struktur

Aus Abb. 23a läßt sich die Beziehung

$$TK = \frac{a}{3} \sqrt{2} \quad (I)$$

entnehmen. TK in Abhängigkeit von der a-Achse und dem Parameter x ist durch Gleichung

$$TK = 2ax \sqrt{2} \quad (II)$$

gegeben und kann aus den Punktlagen der mit P1 und P2 bezeichneten Se-Atome in Abb. 23c abgeleitet werden. Aus Gleichung (I) und (II) folgt:

$$\begin{aligned} 2ax \sqrt{2} &= \frac{a}{3} \sqrt{2} \\ x &= \frac{1}{6} = 0.1667 \end{aligned} \quad (III)$$

Für eine ideale TlSe-Struktur wird in Anlehnung an die Überlegungen von HÄGG gefordert, daß sich die Tetraederketten zu einem hexagonalen Muster in Richtung der (110)-Ebene anordnen. Dadurch ist auch die Form der Tetraeder so festgelegt, wie es Abb. 23b zeigt. Nun läßt sich auch das ideale Achsenverhältnis c/a angeben, da die Höhe von zwei kantenverknüpften Tetraedern in der TlSe-Struktur der c-Achse entspricht. Aus Abb. 23b erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{a\sqrt{2}}{3} : c &= \operatorname{tg} 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{3} \\ \frac{c}{a} &= \alpha = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.8165 \end{aligned} \quad (IV)$$

Der Parameter von TlSe-isotypen Verbindungen läßt sich mit Hilfe des röntgenographisch bestimmten c/a-Verhältnisses wie folgt ermitteln:

Unter Annahme der hexagonalen Symmetrie der Anionen in der (110)-Ebene (vgl. Abb. 23a) muß gelten:

$$TK = AK \quad (V)$$

AK kann aus den Punktlagen für P2 und P3 in Abb. 23a erhalten werden zu

$$AK = \sqrt{2a^2 \left(2x - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{c^2}{4}}; \quad (VI)$$

aus den Gleichungen (II), (V) und (VI) folgt dann:

$$x = (\alpha^2 + 2)/16 \quad (VII),$$

dabei ist α das Achsenverhältnis c/a .

C 2. Geometrische Faktoren einer hypothetischen, TlSe-analogen Struktur, die sich durch dichteste Packung von regulären Antiprismen ergibt

Der Parameter für ideale, quadratische Antiprismen in einer TlSe-analogen Struktur errechnet sich aus der Bedingung, daß die Abstände P2-P5 und P2-P3 in Abb. 24a gleich lang sind. Dasselbe gilt natürlich auch für symmetrisch äquivalente Punkte und deren Abstände zueinander. Mit Hilfe der in Abb. 24a angegebenen Punktlagen ergeben sich die Abstände zu:

$$\begin{aligned} P2-P5 &= \sqrt{2a^2 \left(2x - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{c^2}{4}} \\ P2-P3 &= \sqrt{4a^2 x^2 + \frac{c^2}{4}}. \end{aligned} \quad (XIII)$$

Durch Gleichsetzen der Abstände erhält man für $x = 0.1464$. Für das Achsenverhältnis c/a muß man die Höhe der quadratischen

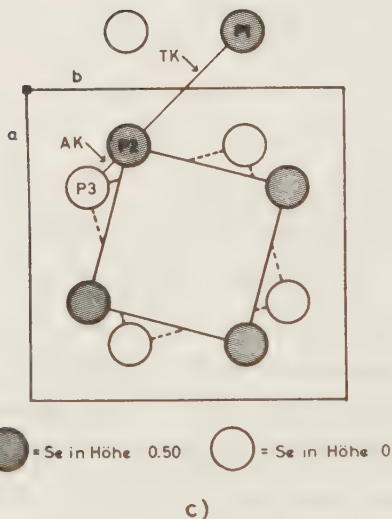
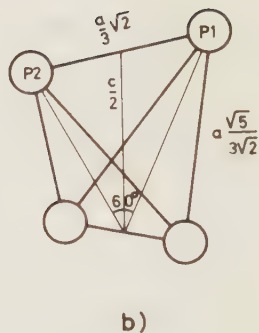
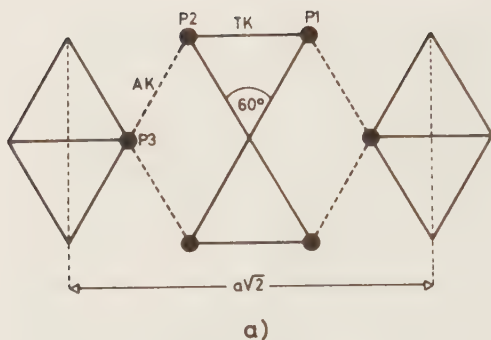


Abb. 23: Geometrische Beziehungen in einer idealisierten TlSe-Struktur.

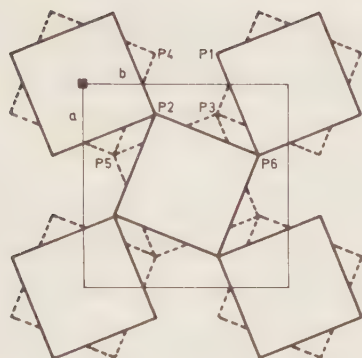
- Anordnung der Tetraederketten in Richtung der Flächendiagonalen $a\sqrt{2}$. Die schwarzen Punkte liegen in der Fläche (110).
- Die geometrische Form des Tetraeders (Disphenoids) für die idealisierte TlSe-Struktur. Der angegebene Winkel von 60° kommt durch die spezielle Anordnung der Tetraederketten nach Abb. 23a zustande.
- Ausschnitt aus der Projektion der TlSe-Struktur auf die a,b-Ebene. Die mit P1, P2 und P3 bezeichneten Kreise entsprechen den Punkten in Abb. 23a. Die Punktlagen sind:

$$P1: \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + x, 0.5$$

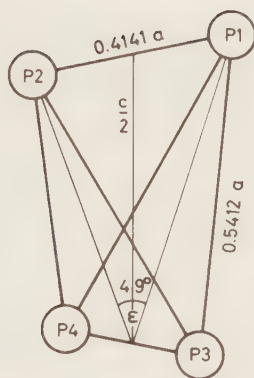
$$P2: \quad x, \frac{1}{2} - x, 0.5$$

$$P3: \quad \frac{1}{2} - x, x, 0$$

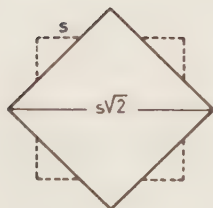
zeichneter Kreise entsprechen den Punkten in Abb. 23a. Die Punktlagen sind:



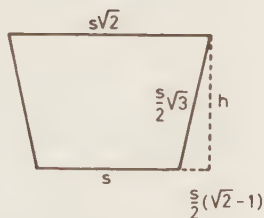
a)



b)



c)



d)

Abb. 24: Ableitung einer TlSe-analogen Struktur durch dichteste Packung regulärer, quadratischer Antiprismen:

a) Projektion auf die a,b-Ebene.

Punktlagen:

$$P1: \quad x, \frac{1}{2} + x, 0.5$$

$$P2: \quad x, \frac{1}{2} - x, 0.5$$

$$P3: \quad x, \frac{1}{2} + x, 0$$

$$P4: \quad \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0$$

$$P5: \quad \frac{1}{2} - x, x, 0$$

$$P6: \quad \frac{1}{2} - x, \bar{x}, 0.5$$

b) Disphenoid, das als Lücke zwischen den Antiprismen entsteht.

c) Projektion auf die Quadrate eines Antiprismas:

s = Kantenlänge des Antiprismas.

d) Projektion parallel zu den Quadraten eines Antiprismas:

h = Höhe des Antiprismas.

Antiprismen kennen. Für einen regulären Polyeder dieser Form mit der Kantenlänge s läßt sie sich mit Hilfe der Abbildungen 24c und d wie folgt berechnen:

$$h^2 = \left(\frac{s}{2}\sqrt{3} \right)^2 - \frac{s^2}{4} (\sqrt{2} - 1)^2 \quad (\text{IX})$$

$$h = \frac{s}{4\sqrt{2}} = 0.8409 s ;$$

die Kantenlänge des regulären quadratischen Antiprismas in der hypothetischen Struktur ergibt sich aus dem Abstand P2-P6 in Abb. 24a, der sich wieder aus den Punktlagen ermitteln läßt:

$$s = P2-P6 = a\sqrt{4x^2 - 2x + \frac{1}{2}} ; \quad (\text{X})$$

a bedeutet hier die a -Achse der angenommenen Struktur. Mit $x = 0.1464$ ergibt sich s zu:

$$s = 0.5412 a ; \quad (\text{XI})$$

die c -Achse entspricht der Höhe von 2 Antiprismen. Daraus folgt:

$$c = 2h = \frac{2s}{4\sqrt{2}} = 0.9102 a \quad (\text{XII})$$

$$c/a = 0.9102 ;$$

Die Größen für die entstehenden Tetraeder (Abb. 24b) lassen sich folgendermaßen herleiten:

$$P1-P2' = TK' = 2ax\sqrt{2} ; \quad (\text{XIII})$$

diese Beziehung ist aus den Punktlagen von P1 und P2 (Abb. 24a) erhältlich. Für $x = 0.1464$ erhält man aus Gleichung (XIII):

$$TK' = 0.4141 a ; \quad (\text{XIV})$$

Der Abstand P1-P3 entspricht der Kante des quadratischen Antiprismas $s = 0.5412a$. Die c -Achse wurde bereits zu $0.9102a$ ermittelt. Damit ergibt sich für den Winkel ε aus Abb. 24b:

$$\text{tg } \varepsilon = \frac{TK'}{c} = \frac{0.4141}{0.9102} \quad \varepsilon = 48.93^\circ \quad (\text{XV}).$$

C 3. Ableitung geometrischer Beziehungen der TlSe-Struktur unter dem Aspekt dichtgepackter, verzerrter, quadratischer Antiprismen

Beschreibt man die TlSe-Struktur durch eine dichteste Packung von quadratischen Antiprismen, so benötigt man dazu folgende Größen:

- 1) a: das ist die a-Achse der tetragonalen Elementarzelle von TlSe.
- 2) φ : mit φ wird der Winkel bezeichnet, um den die quadratischen Flächen des Antiprismas gegeneinander verdreht sind. Dabei kann φ Werte zwischen 0 und 45° annehmen. Unter der Voraussetzung gleichlanger Kanten für den entstehenden Polyeder erhält man bei $\varphi = 0^\circ$ einen Würfel, bei $\varphi = 45^\circ$ ein ideales Antiprisma; dazwischen liegen die möglichen Verzerrungen.
- 3) α : das Verhältnis von c-Achse zu a-Achse der tetragonalen Elementarzelle von TlSe wird mit α bezeichnet.

Aus Abb. 25 läßt sich eine Beziehung zwischen dem Parameter x für die Anionen der TlSe-Struktur und φ ablesen. Danach gilt:

$$x: \left(\frac{1}{2} - x\right) = \operatorname{tg} \left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)$$

$$x = \frac{1}{4} \left(1 - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}\right) ; \quad (\text{XVI})$$

mit Hilfe dieser Beziehung lassen sich die in Abb. 25 definierten, strukturbestimmenden Anionenabstände durch φ , α und a-Achse ausdrücken. Dazu werden aus den Punktlagen der Punkte, durch deren Abstände zueinander die Strecken U_1 , U_2 , U_3 und U_4 definiert sind (vgl. Abb. 25), folgende Gleichungen ermittelt:

$$U1 = 2ax\sqrt{2} \quad ; \quad (XVII)$$

$$U2 = \frac{a}{2} \sqrt{8(2x - \frac{1}{2})^2 + \alpha^2} \quad ; \quad (XVIII)$$

$$U3 = \frac{a}{2} \sqrt{16x^2 + \alpha^2} \quad ; \quad (XIX)$$

$$U4 = a \sqrt{4x^2 - 2x + \frac{1}{2}} \quad . \quad (XX)$$

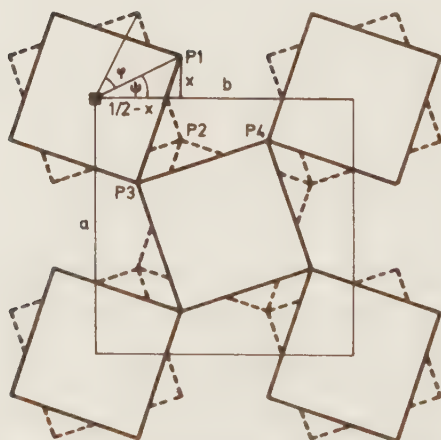
Einsetzen des Wertes für x aus Gleichung (XVI) führt zu den Beziehungen:

$$U1 = \frac{a}{2} \sqrt{2} (1 - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}) \quad ; \quad (XXI)$$

$$U2 = \frac{a}{2} \sqrt{2 \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2} + \alpha^2} \quad ; \quad (XXII)$$

$$U3 = \frac{a}{2} \sqrt{(1 - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2})^2 + \alpha^2} \quad ; \quad (XXIII)$$

$$U4 = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\varphi}{2}} = \frac{a}{2 \cos \frac{\varphi}{2}} \quad . \quad (XXIV)$$



U1 = Abstand P1 - P4

U2 = " P2 - P3

U3 = " P2 - P4

U4 = " P1 - P3

$\psi = 45^\circ - \varphi/2$

Abb. 25: Ableitung der TlSe-Struktur durch dichteste Packung verzerrter, quadratischer Antiprismen (Projektion auf die a,b-Ebene).

Punktlagen:

$$P1: \bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0.5$$

$$P2: x, \frac{1}{2} - x, 0$$

$$P3: \frac{1}{2} - x, x, 0.5$$

$$P4: x, \frac{1}{2} + x, 0.5 \quad .$$

C 4. Berechnung des Parameters x der Punktlage 4c in der zwei-dimensionalen Raumgruppe p4g unter der Voraussetzung, daß ein 3^2_434 -Netz mit gleichseitigen Polygonen gebildet wird

Aus Abb. 26 kann man ersehen, daß gleichseitige Polygone in einem 3^2_434 -Netz nur dann entstehen, wenn die Abstände P1-P2 und P1-P3 gleich groß sind. Aus den Punktlagen für P1, P2 und P3 folgt:

$$P1-P2 = a \sqrt{4x^2 - 2x + \frac{1}{2}} \quad ; \quad (XXV)$$

$$P1-P3 = 2ax\sqrt{2} \quad . \quad (XXVI)$$

Aus den Gleichungen (XXV) und (XXVI) wird x berechnet zu $x = 0.183$.

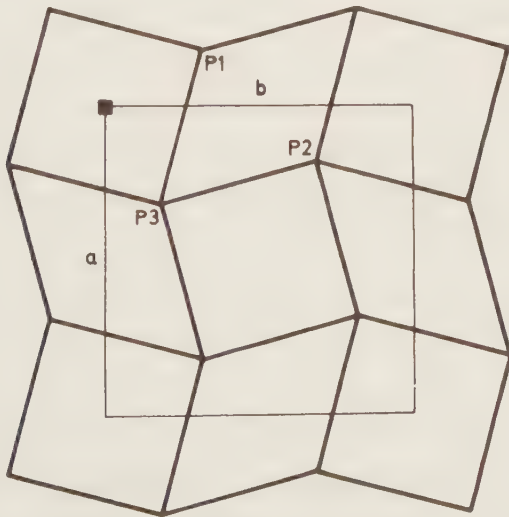


Abb. 26: Geometrische Beziehungen für ein 3^2_434 -Netz.
Punktlagen:

$$P1: \quad \bar{x}, \frac{1}{2} - x$$

$$P2: \quad \frac{1}{2} - x, x$$

$$P3: \quad x, \frac{1}{2} + x \quad .$$

C 5. Experimentelles

C 5.1. Hochvakuumapparatur

Die Labor-Hochvakuumanlagen besitzen als Kernstück meist eine Quecksilberdiffusionspumpe. Zur Herstellung von Alkalithiothallaten(III) unter Hochvakuum wurde ein auf dem Labortisch fahrbarer Pumpstand entworfen. Er besteht in der Hauptsache aus einer Drehschieberpumpe EDM12 (Edwards) zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Diffstak (Öldiffusionspumpe von Edwards), die über ein Dreiwegeventil und kurzen Rohrleitungen miteinander verbunden sind. Zur Messung des Vorvakuums wird ein Pirani-(Meßbereich $3 - 10^{-3}$ Torr), für Hochvakuum ein Penning- Vakuummeter (Meßbereich $10^{-2} - 10^{-7}$ Torr) eingesetzt. Ein Kleinflansch mit Kern bildet den Übergang vom Pumpstand zur Glasapparatur. Mit der Öldiffusionspumpe kann ein Vakuum (am Pumpenkopf gemessen) von 10^{-7} Torr erzeugt werden. In der an das Pumpsystem angeschlossenen Glasapparatur fällt das Vakuum jedoch auf $10^{-4} - 10^{-3}$ Torr ab.

C 5.2. Glovebox

Das Gerät (Fa. M. Braun) besteht im Prinzip aus einer Handschuhbox mit einer evakuierten Schleuse an der rechten Seite und einer Gasreinigungsanlage, die über Kupferrohre mit der Box verbunden ist. Durch Betätigung von Magnetventilen kann Schutzgas (Argon bzw. Stickstoff) über Filter in die Box eingelassen werden. Um die Atmosphäre in der Box frei von Sauerstoff bzw. Wasserdampf zu halten, wird der Gasinhalt (ca. 800l) ständig durch ein Gebläse umgewälzt. Dabei strömt das Gas über

eine Filterkombination. Der Inhalt des ersten Filters (BTS-Katalysator) dient zur Entfernung von Sauerstoff, der Inhalt des zweiten (Molekularsieb) zur Entfernung von Wasserdampf.

C 5.3. Hochdruckapparaturen

C 5.3.1. Der "Simple Squeezer"

Den Namen "Simple Squeezer" hat diese Apparatur wegen der einfachen Technik erhalten, die ihr zugrunde liegt. Es handelt sich dabei um eine Dreisäulen-Zweistempel-Apparatur der Fa. Tem-Pres (State College, Pennsylvania, USA). Über den apparativen Aufbau und die Funktionsweise wurde in der Literatur bereits eingehend berichtet^[48]. Von besonderer Wichtigkeit ist das Material der Ringe, in denen sich die zu untersuchenden Substanzen befinden. Folgende Bedingungen sollen erfüllt sein:

- 1) Das Ringmaterial soll sich unter Druck im Idealfall wie eine "Flüssigkeit" verformen, um eine gleichmäßige Druckverteilung zu gewährleisten.
- 2) Es soll eine möglichst große Reißfestigkeit und hohe Reibung gegenüber den Stempelflächen besitzen, damit ein "Herausfließen" von Probensubstanz vermieden wird.
- 3) Es soll keine Reaktion mit der zu untersuchenden Substanz eingehen.

In den meisten Fällen wurden diese Bedingungen von Ringen aus Nickel erfüllt. Trat eine Reaktion mit der Hochdruckprobe ein, so wurde auf Materialien wie Pyrophyllit oder Bornitrid ausgewichen. Zur Durchführung der Druckversuche wurde die Probe in einem Nickelring zwischen die Stirnflächen der Hochdruckstempel

und diese zwischen die Stempel der Hochdruckpresse einjustiert. Nach Einstellen des gewünschten Druckes wurde die Probe auf die notwendige Temperatur hochgeheizt. Nach Beendigung des Versuchs wurde mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend auf Normaldruck entlastet.

C 5.3.2. Die Beltapparatur

Der Aufbau der modifizierten Beltapparatur ist in Abb. 27 dargestellt. Die Probenkammer befindet sich im Inneren einer Matrize aus Hartmetall (Abb. 27c), die durch aufgeschrumpfte Stahlmäntel gestützt wird. In diese Matrize werden die konischen Hartmetalldruckstempel durch eine 230-Tonnen-Presse hineingepreßt. Die Abdichtung und Druckübertragung erfolgt durch Konen (i) aus Pyrophyllit. In dem Hohlzylinder (e) aus Pyrophyllit befindet sich die Probenkammer, ein Zylinder mit Boden (a), der durch einen Deckel (b) verschlossen wird. Als Material für (a) und (b) hat sich gesintertes Bornitrid bewährt, das sich auch bei höchsten Temperaturen gegenüber Sulfiden chemisch inert verhielt. Die Heizung erfolgt durch ein Graphitröhrchen (c) mit zwei abschließenden Graphitplättchen (d). Zwischen Probenraum und Druckstempeln liegen Korundscheiben (g) zur Wärmeisolierung. Der Heizstrom wird durch die Druckstempel über Weicheisenringe (h) und Molybdänbleche (f) zum Graphitofen geführt. Durch eine angelegte Wasserumlaufkühlung wird eine Erwärmung von Stempeln, Matrizen und Tragplatten verhindert. Die Temperatur kann über Thermoelemente gemessen und geregelt werden. Da jedoch das Einpräparieren eines Thermoelements in die Druckkammer experimentell aufwendig und die Le-

bensdauer der Thermoperlen bei hohen Temperaturen sehr gering ist, wurde auf eine direkte Temperaturmessung verzichtet. Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Thermospannung wurde die Reaktionstemperatur über vorher ermittelte Energie-Temperatur-Eichkurven eingestellt. Zur Druckeichung wurden die Widerstandssprünge Wismut I-Wismut II, Wismut-II-Wismut III und Thallium I-Thallium II bei Zimmertemperatur gemessen und als Fixpunkte für ein Öldruck-Probendruck-Diagramm verwendet.

Für einen Druckversuch wird die Probe zu einer kleinen Tablette geeigneter Größe vorgepreßt und in den Probenbehälter (a) gegeben. Dann wird die Hochdruckkammer nach Abb. 27b zusammengebaut und mit Hilfe der Pyrophyllitmanschetten (i) zwischen Matrize und Druckstempel justiert. Nach Einstellung des gewünschten Versuchsdruckes wird der Heizstrom langsam gesteigert, bis die Reaktionstemperatur erreicht ist. Nach Beendigung des Versuchs wird die Probe durch Abschalten des Heizstromes auf Zimmertemperatur abgeschreckt (ca. $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) und anschließend auf Atmosphärendruck entlastet.

C 5.4. Differentialkalorimetrie

In dieser Arbeit wurden alle Untersuchungen über thermisches Verhalten von Substanzen mit dem Differential-Scanning-Calorimeter (DSC, Perkin Elmer) durchgeführt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis $+500^{\circ}\text{C}$ überstrichen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $8^{\circ}/\text{min}$. Als Probenbehälter dienten Aluminiumpfännchen, die mit einem Spezialgerät mechanisch verschlossen wurden. Näheres über den Aufbau und die Funktionsweise eines DSC-Gerätes kann der Literatur entnommen werden^[49,50].

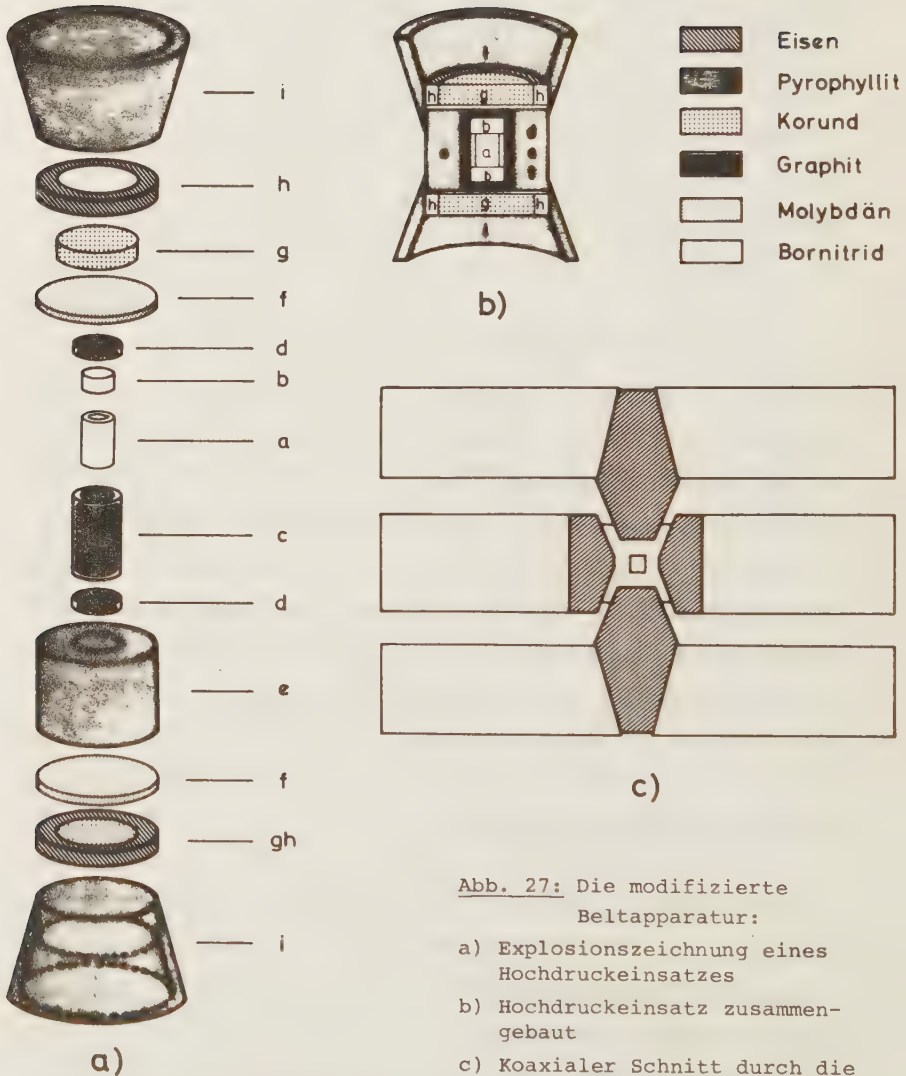


Abb. 27: Die modifizierte
Beltapparatur:

- a) Explosionszeichnung eines Hochdruckeinsatzes
- b) Hochdruckeinsatz zusammengebaut
- c) Koaxialer Schnitt durch die Beltanordnung; die schraffierten Flächen stellen Teile aus Hartmetall dar. Der Probenraum ist durch ein kleines Quadrat gekennzeichnet und in Pyrophyllit eingebettet.

fierten Flächen stellen Teile aus Hartmetall dar. Der Probenraum ist durch ein kleines Quadrat gekennzeichnet und in Pyrophyllit eingebettet.

C 6. Röntgenographische und rechnerische Methoden

C 6.1. Pulvertechnik (Guinier-, Debye-Scherrer-, Simon-Guinier-Verfahren)

Die meisten Hochdruckproben fielen mikrokristallin an. Deshalb standen röntgenographische Verfahren zur Untersuchung von Pulvern im Vordergrund. In der Hauptsache wurde für Beugungsaufnahmen das Guiniersystem 621 (Huber, Rimsting) verwendet. Dabei wird eine von einem Strichfokus ausgehende, polychromatische Röntgenstrahlung durch einen speziell geformten Quarzkristall in der Weise monochromatisiert, daß nur noch $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung zur Beugung gelangt. Das auf dünne Folie aufgetragene Präparat und der Filmzylinder liegen auf einem Fokussierungskreis nach SEEMANN-BOHLIN. Kurze Belichtungszeiten und hohes Auflösungsvermögen sind die hervorstechendsten Merkmale dieser Aufnahmemethode. Deshalb tritt auch das früher häufig benutzte Verfahren nach DEBYE-SCHERRER immer mehr in den Hintergrund. In dieser Arbeit wurde nur noch bei Temperversuchen davon Gebrauch gemacht. Der Vorteil gegenüber der Probenpräparation bei Guinieraufnahmen besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz nur einmal in ein Markröhrchen präpariert werden muß und somit der Substanzverbrauch gering gehalten werden kann.

Dieser Vorteil bleibt bei der SIMON-GUINIER-Kamera (Enraf-Nonius, Solingen) erhalten. Auch hier befindet sich die zu untersuchende Substanz in einem Markröhrchen. Das Prinzip der Aufnahmetechnik entspricht völlig dem einer Guinierkamera ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, Fokussierung nach SEEMANN-BOHLIN). Mit einem

Hochtemperaturzusatz lassen sich auf diese Weise von der Temperatur beeinflusste Phasenumwandlungen röntgenographisch verfolgen.

C 6.1.1. Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Guinieraufnahmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab (Hartmann & Braun, Typ 941) auf 0.02 mm genau vermessen. Die Indizierung erfolgte zunächst nach dem Verfahren von P.M. DE WOLFF. Die auf diese Weise erhaltenen, genäherten Gitterkonstanten wurden mit einem Indizier- und Verfeinerungsprogramm (E. ECKER und N. HOFFMANN, Mineralog. Inst. Uni. Karlsruhe) verfeinert.

C 6.1.2. Bestimmung der Dichte und der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Experimentell wurde die Dichte in einem Pyknometer (Fassungsvermögen 1 ml) mit Toluol als Sperrflüssigkeit ermittelt. Die Einwaage betrug bei Hochdruckproben 50-80 mg, bei Normaldruckproben 150-200 mg. Zur Dichtemessung wurden die Normaldruckphasen in einer Tablettenpresse kompaktiert. Mit der experimentellen Dichte errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu:

$$z = \frac{VE \cdot NL \cdot d_{\text{exp.}}}{MG} \quad *)$$

Mit z wird die röntgenographische Dichte nach

$$d_{\text{rönt.}} = \frac{z \cdot MG}{VE \cdot NL} = \frac{MG}{MV} \quad *)$$

berechnet.

*) VE = Volumen der Elementarzelle
NL = Lohschmidtsche Zahl
d_{exp.} = Experimentelle Dichte
MG = Molekulargewicht
MV = Molvolumen

C 6.1.3. Bestimmung und Berechnung der relativen Reflexintensitäten

Die Intensitäten von Pulverproben wurden mit dem Guinier-Zählrohr-System 641 (Huber, Rimsting) registriert und anschließend planimetriert. Lagen Reflexe so nahe beieinander, daß eine Auflösung nicht mehr möglich war, so wurden sie gemeinsam planimetriert und die theoretischen Intensitäten entsprechend aufsummiert. Die so erhaltenen relativen Intensitäten waren Ausgangspunkt für Strukturrechnungen. Für einen Reflex hkl errechnet sich die Intensität $I_{[BER]}$ aus dem Quadrat des Struktur factors (F), aus Polarisations- (P), Lorenz- (L) und geometrischem Faktor (G) sowie der Flächenhäufigkeit (H), der Absorption (A) und dem Temperaturfaktor B .

$$I_{[BER]} = F^2 \cdot P \cdot L \cdot G \cdot H \cdot A \cdot B ;$$

Absorption und Temperaturfaktor konnten ohne Beeinträchtigung des Resultates bei den Strukturrechnungen vernachlässigt werden.

Mit einem in ALGOL 60 geschriebenen Programm wurden die beobachteten Intensitäten den berechneten durch einen Proportionalitätsfaktor $K = \frac{\sum I_{[BER]}}{\sum I_{[OBS]}}$ angeglichen und durch Trial- und Error-Zyklen der Strukturparameter ermittelt. Als Beurteilungsmaß für die Richtigkeit einer Struktur diente neben dem R-Wert

$$R = \frac{\sum |I_{[OBS]} - I_{[BER]}|}{\sum I_{[OBS]}}$$

die Übereinstimmung der Intensitätsabfolge von beobachteten und berechneten Werten.

C 6.2. Einkristalltechnik

Einkristalle wurden nur bei der Hochdruckphase $\text{Rb}_{0.85}^+ \text{Tl}_{0.15}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2\text{-II}$ erhalten. Weissenbergaufnahmen (CuK α -Strahlung, Ni-Filter) dienten zur Ermittlung genäherter Gitterkonstanten und in Verbindung mit Schwenkaufnahmen zur Ermittlung der Lauesymmetrie. Die Intensitäten wurden an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer (AED, MoK α -Strahlung, Zr-Filter) vermessen. Unter Annahme eines bestimmten Strukturmodells wurden mit dem Programmsystem von G. SHELDRIK (Version 1976) nach Datenreduktion Verfeinerungsrechnungen durchgeführt. Einzelheiten sind bei $\text{Rb}_{0.85}^+ \text{Tl}_{0.15}^+ \text{Tl}^{3+} \text{S}_2\text{-II}$ in Abschnitt B 4.1. beschrieben.

D Tabellen zur Auswertung der Röntgendiagramme

Die d-Werte in den Tabellen 21 bis 40 sind bedingt durch den Ausdruck des verwendeten Rechenprogramms noch in Ångström angegeben. Für Guinieraufnahmen wurde Cu-K α_1 -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 1.5405 \text{ Å}$) verwendet.

Tab. 21: Indizierung der Guinieraufnahme von α -TlS

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7.41270	+0	+0	+2	7.40328
6.54380	+1	+1	+1	6.52837
5.76369	-1	+1	+2	5.76558
3.88006	+2	+2	+0	3.88695
3.70206	+0	+0	+4	3.70164
3.65202	-2	+2	+2	3.65114
3.63734	+2	+2	+1	3.64035
3.49633	+1	+3	+0	3.49865
3.27814	-2	+2	+3	3.27718
2.93816	-1	+3	+3	2.94012
2.87196	+2	+2	+3	2.87041
2.77785	+1	+3	+3	2.77550
2.73054	-4	+0	+2	2.73320
2.62318	-1	+3	+4	2.62380
2.56155	-3	+3	+2	2.55622
2.51610	+2	+2	+4	2.51570
2.46837	+1	+3	+4	2.46859
2.43358	-3	+3	+3	2.43410
2.41001	-2	+4	+2	2.40606
2.16873	-5	+1	+2	2.16713
2.02928	-4	+0	+6	2.03218
2.02071	+4	+0	+4	2.01983
1.96645	+2	+2	+6	1.96625
1.85024	+0	+0	+8	1.85082
1.76164	+2	+2	+7	1.76046
1.74494	+4	+2	+5	1.74564
1.72965	+0	+6	+3	1.72975
1.72182	+1	+5	+5	1.72056
1.67971	-2	+4	+7	1.67967
1.61572	-4	+2	+8	1.61459
1.38249	+1	+5	+8	1.38309
1.30841	+6	+2	+6	1.30846
1.29419	-3	+7	+6	1.29479
1.28409	-7	+5	+3	1.28357

Kristallsystem: monoklin

Achsen: a = 1111.4 pm, b = 1108.3 pm, c = 1507.9 pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101^\circ$

Tab. 22: Indizierung der Guinieraufnahme von KAlS_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7.34142	+0	+0	+2	7.24147
3.63319	-2	+2	+1	3.63170
3.42841	-2	+2	+2	3.42927
3.10505	+2	+2	+2	3.10334
2.75395	+2	+2	+3	2.75576
2.55420	+4	+0	+0	2.55434
2.54753	+0	+2	+5	2.55092
2.43038	+0	+4	+2	2.42958
2.38232	-3	+1	+5	2.38355
2.28501	-3	+3	+3	2.28618
2.08908	-1	+1	+7	2.08603
1.92754	+0	+4	+5	1.93594
1.82896	-4	+4	+1	1.82952
1.74234	-5	+3	+3	1.74105
1.62358	+3	+3	+6	1.62218
1.61265	+3	+5	+3	1.61273
1.60265	+6	+0	+2	1.60076
1.57497	-3	+5	+5	1.57661
1.55379	-4	+4	+6	1.55397
1.52244	-2	+6	+4	1.51966
1.40275	-5	+5	+1	1.46310
1.40617	-4	+6	+3	1.40630
1.37495	-4	+6	+4	1.37528
1.29129	+3	+5	+7	1.29291

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1040.1 \text{ pm}$, $b = 1029.9 \text{ pm}$, $c = 1491.7 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.1^\circ$

Tab. 23: Indizierung der Guinieraufnahme von KGaS_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/EER/)
7.27822	+0	+0	+2	7.28977
3.65669	+2	+2	+0	3.65509
3.64493	+0	+0	+4	3.64488
3.44567	+2	+2	+1	3.44533
3.29234	-3	+1	+1	3.29128
3.11429	-2	+2	+3	3.11392
2.75920	-2	+2	+4	2.75896
2.29617	-3	+3	+3	2.29619
2.04267	-5	+1	+1	2.04344
1.94278	-4	+0	+6	1.94269
1.84305	-4	+4	+1	1.84197
1.77851	+3	+5	+0	1.77901
1.64511	+1	+5	+5	1.64539
1.62578	+6	+2	+0	1.62528
1.55468	-2	+2	+9	1.55469
1.54164	+1	+1	+9	1.54144
1.53251	-6	+2	+5	1.53237
1.30293	-8	+0	+2	1.30328
1.22671	-3	+7	+6	1.22677
1.21816	+7	+1	+5	1.21813
1.21086	-5	+7	+1	1.21078
1.18793	+2	+6	+8	1.18800

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1042.6 \text{ pm}$, $b = 1041.3 \text{ pm}$, $c = 1480.9 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.1^\circ$

Tab. 24: Indizierung der Guinieraufnahme von TiAlS_2

D(/ $\square$ BS/)	H	K	L	D(/BER/)
5,54694	-1	+1	+2	5,54260
3,75166	+0	+0	+4	3,74625
3,60724	-2	+2	+1	3,60627
3,24368	+1	+3	+0	3,24229
3,10606	+2	+2	+2	3,10478
2,92339	-3	+1	+3	2,92276
2,76999	-2	+2	+4	2,77130
2,53071	+0	+4	+1	2,52993
2,49770	+0	+0	+6	2,49750
2,45486	-1	+1	+6	2,45390
2,28343	+4	+0	+2	2,28368
2,01222	+1	+5	+0	2,01248
1,99941	-3	+3	+5	1,99712
1,94621	+2	+2	+6	1,94542
1,81572	-4	+4	+1	1,81608
1,75033	+2	+2	+7	1,74978
1,64495	+1	+5	+5	1,64515
1,63342	+4	+4	+3	1,63346
1,62142	-2	+6	+1	1,62123
1,56696	+2	+6	+2	1,56690
1,51814	-2	+6	+4	1,51834
1,46827	+4	+4	+5	1,46802
1,45828	+3	+5	+5	1,45875
1,34717	-3	+3	+10	1,34717
1,32682	+2	+6	+6	1,32710
1,28358	+0	+8	+0	1,28339
1,21416	+0	+8	+4	1,21412
1,20891	+8	+2	+1	1,20896
1,19265	-3	+5	+10	1,19285
1,18626	-4	+6	+8	1,18632
1,16467	+6	+6	+2	1,16469
1,14442	-5	+7	+5	1,14433

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1028.0$ pm, $b = 1026.7$ pm, $c = 1521.0$ pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.8^\circ$

Tab. 25: Indizierung der Guinieraufnahme von TlGaS_2

D(/OBS/)	H	K	L	D(/BER/)
5,57319	-1	+1	+2	5,57066
3,74620	+0	+0	+4	3,74517
3,62149	+2	+2	+0	3,62934
3,42740	+2	+2	+1	3,43093
3,25877	-3	+1	+1	3,25516
3,11594	+2	+2	+2	3,11742
2,77610	+2	+2	+3	2,77610
2,54137	-4	+0	+2	2,53899
2,49522	+0	+0	+6	2,49678
2,45825	+2	+2	+4	2,45791
2,29030	-3	+3	+3	2,29226
2,02011	-5	+1	+1	2,01861
1,96784	-4	+2	+5	1,96783
1,82230	+4	+2	+4	1,82406
1,75008	+5	+3	+0	1,75027
1,64570	-4	+4	+5	1,64558
1,63801	+3	+3	+6	1,63861
1,62671	-6	+2	+1	1,62679
1,60783	+6	+2	+0	1,60717
1,57216	-4	+2	+8	1,57222
1,52325	-6	+2	+5	1,52522
1,46306	-5	+5	+1	1,46255
1,35118	-3	+3	+10	1,35119
1,32799	-7	+3	+4	1,32798
1,28783	-8	+0	+2	1,28708
1,21787	-6	+6	+1	1,21808
1,21348	-8	+2	+5	1,21330
1,20330	-5	+7	+2	1,20255
1,19699	+1	+7	+7	1,19736
1,18992	-1	+3	+12	1,18914
1,16808	-5	+5	+9	1,16849
1,14857	+7	+5	+2	1,14876

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1029.8$ pm, $b = 1039.4$ pm, $c = 1521.3$ pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$

Tab. 26: Indizierung der Guinieraufnahme von TiAlSe_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
3,77439	+2	+2	+0	3,75936
3,56743	+1	+1	+4	3,57037
3,39575	-3	+1	+1	3,39001
3,23734	+1	+1	+4	3,24300
2,87933	-1	+3	+3	2,87989
2,64830	+4	+0	+0	2,64910
2,38123	+2	+4	+1	2,38152
2,10507	-5	+1	+1	2,10653
2,02650	+1	+1	+7	2,02531
2,00024	+1	+5	+2	2,00033
1,92916	+5	+1	+2	1,92629
1,89974	-3	+3	+6	1,89938
1,70479	+3	+1	+7	1,70460
1,69533	+4	+0	+6	1,69558
1,67563	+2	+4	+6	1,67475
1,63761	+6	+2	+1	1,63836
1,58494	+6	+2	+2	1,58516
1,52743	-1	+1	+10	1,52745
1,52188	+0	+0	+10	1,52194
1,34264	-3	+7	+4	1,34273
1,26445	-8	+0	+6	1,26432
1,24015	+2	+8	+4	1,24016
1,21723	+7	+5	+1	1,21729

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1074.9 \text{ pm}$, $b = 1067.1 \text{ pm}$, $c = 1543.8 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.6^\circ$

Tab. 27: Indizierung der Guinieraufnahme von TiGaSe_2

D(/D8S/)	H	K	L	D(/BER/)
3,84952	+0	+0	+4	3,84790
3,77876	+2	+2	+1	3,77710
3,56890	+2	+2	+2	3,56883
3,39930	+1	+3	+0	3,39972
3,23682	+2	+2	+2	3,23611
2,87684	+2	+2	+3	2,87672
2,65040	+4	+0	+2	2,65001
2,56428	+0	+0	+6	2,56527
2,54183	+0	+4	+2	2,54111
2,38307	+4	+0	+4	2,38313
2,10928	+5	+1	+1	2,10878
2,02517	+4	+0	+4	2,02454
1,90322	+4	+4	+1	1,90277
1,70479	+4	+4	+3	1,70518
1,69982	+2	+6	+0	1,69986
1,67858	+6	+2	+3	1,67862
1,63892	+6	+2	+1	1,63947
1,58688	+6	+2	+5	1,58717
1,34504	+8	+0	+2	1,34488
1,24160	+0	+4	+11	1,24155
1,21852	+6	+6	+2	1,21861

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1075.9$ pm, $b = 1076.8$ pm, $c = 1562.7$ pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$

Tab. 28: Indizierung der Guinieraufnahme von KInS_2

D(11BS/)	H	K	L	D(11BR/)
7.39146	+0	+0	+2	7.38914
7.25267	-1	+1	+1	7.24722
6.50215	+1	+1	+1	6.49919
5.72661	-1	+1	+2	5.72988
3.80473	+2	+2	+0	3.80008
3.69607	+0	+0	+4	3.69457
3.61765	+2	+2	+1	3.61961
3.47461	+1	+3	+0	3.46890
3.41955	-1	+3	+1	3.42264
3.24772	+2	+2	+2	3.24959
2.84109	+2	+2	+3	2.86033
2.7217	+0	+4	+1	2.73748
2.1445	-5	+1	+2	2.15354
2.01223	+0	+4	+5	2.01362
1.94356	+1	+5	+3	1.94656
1.87927	+3	+5	+0	1.87761
1.73485	-2	+6	+1	1.73459
1.71975	-6	+2	+3	1.71951
1.71171	-2	+6	+2	1.71132
1.60732	-2	+6	+4	1.60720
1.37389	+0	+8	+0	1.37283
1.28429	+5	+1	+8	1.28435
1.23802	-4	+6	+8	1.23735
1.22867	+2	+6	+8	1.22856
1.22482	+4	+8	+0	1.22499
1.13434	-4	+8	+6	1.13547

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1104.7$ pm, $b = 1098.3$ pm, $c = 1504.0$ pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.7^\circ$

Tab. 29: Indizierung der Guinieraufnahme von RbInS_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7.47426	+0	+0	+2	7.48560
7.22630	-1	+1	+1	7.20436
6.62205	+1	+1	+1	6.62085
3.89343	+2	+2	+0	3.88332
3.84935	-2	+2	+1	3.85677
3.56558	+2	+2	+1	3.56816
3.50500	+1	+3	+0	3.50703
3.46079	-3	+1	+1	3.45819
3.37634	+1	+3	+1	3.37984
3.31467	-2	+0	+4	3.31223
3.12021	+1	+3	+2	3.12047
2.96994	+3	+1	+2	2.97537
2.92811	+2	+2	+3	2.92223
2.81481	+1	+3	+3	2.80852
2.44083	+4	+0	+2	2.44103
2.17463	-4	+2	+4	2.17609
2.05893	+4	+0	+4	2.06046
1.95970	-2	+2	+7	1.96075
1.89951	+3	+1	+6	1.90002
1.74757	-3	+1	+8	1.74150
1.72853	+3	+5	+3	1.72834
1.72278	-4	+2	+7	1.72226
1.62853	+6	+2	+2	1.62861
1.38592	+5	+5	+4	1.38503
1.25212	+2	+8	+4	1.25261

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1096.9 \text{ pm}$, $b = 1111.7 \text{ pm}$, $c = 1512.9 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.3^\circ$

Tab. 30: Indizierung der Guinieraufnahme von CsInS_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
8.13217	+0	+0	+2	8.09885
4.04841	+0	+0	+4	4.04943
3.93339	-2	+2	+1	3.93463
3.71918	+2	+2	+1	3.71643
3.53858	+1	+3	+0	3.53278
3.49215	-1	+3	+1	3.49248
3.41191	+1	+3	+1	3.41219
3.37508	+2	+2	+2	3.37599
3.00510	+2	+2	+3	3.00555
2.88203	+1	+3	+3	2.88334
2.48155	-4	+2	+2	2.48111
2.19130	-5	+1	+2	2.19182
2.11249	-2	+2	+7	2.11231
1.98553	+3	+1	+6	1.98443
1.92762	-4	+4	+3	1.92584
1.88935	+1	+3	+7	1.88197
1.77653	+4	+4	+3	1.77159
1.77380	+3	+3	+6	1.77462
1.76344	+2	+4	+6	1.76432
1.74267	+2	+6	+1	1.74550
1.64959	+2	+6	+3	1.65179
1.46485	-7	+3	+3	1.46497
1.31905	+8	+2	+1	1.31904
1.31452	-2	+4	+11	1.31435
1.29724	-2	+6	+9	1.29740
1.26525	-5	+5	+9	1.26473
1.21532	+0	+4	+12	1.21558
1.16346	-2	+6	+11	1.16346
1.09677	+8	+6	+1	1.09726

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1123.4 \text{ pm}$, $b = 1117.4 \text{ pm}$, $c = 1646.0 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.1^\circ$

Tab. 31: Indizierung der Guinieraufnahme von KTlS_2

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
7.40378	+0	+0	+2	7.39056
7.29435	-1	+1	+1	7.31917
6.54760	+1	+1	+1	6.54894
5.75804	-1	+1	+2	5.76856
5.04818	+1	+1	+2	5.04115
3.89975	+2	+2	+0	3.90173
3.70745	+0	+0	+4	3.69828
3.65421	+2	+2	+1	3.65375
3.51097	+1	+3	+0	3.51149
3.46266	-1	+3	+1	3.46387
3.27816	-2	+2	+3	3.28147
3.17741	+1	+1	+4	3.18087
3.10118	+1	+3	+2	3.10047
2.94428	+3	+1	+2	2.94441
2.88358	-2	+2	+4	2.88428
2.73425	+0	+4	+1	2.73256
2.47263	+1	+3	+4	2.47301
2.20346	-3	+1	+6	2.20441
2.16854	-1	+5	+1	2.16829
2.02933	-5	+1	+4	2.02801
1.97408	+1	+1	+7	1.97409
1.96659	+1	+5	+3	1.96664
1.95499	-4	+4	+2	1.95204
1.90024	+3	+5	+0	1.89950
1.76617	-2	+2	+8	1.76515
1.75466	+0	+2	+8	1.75467
1.73701	-6	+2	+3	1.73613
1.73152	+2	+6	+1	1.73132
1.68738	+6	+2	+1	1.68790
1.62476	-2	+6	+4	1.62453
1.61601	-4	+2	+8	1.61415
1.59527	+1	+3	+8	1.59688
1.53913	+0	+4	+8	1.53972
1.48335	+4	+2	+7	1.48293
1.39026	+0	+8	+0	1.39020
1.31362	-2	+6	+8	1.31345
1.29962	-7	+3	+7	1.30046
1.29205	-7	+5	+1	1.29213
1.25225	+6	+6	+2	1.25258
1.23907	+4	+8	+0	1.23957
1.18402	-4	+4	+11	1.18395
1.14729	-4	+8	+6	1.14743

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1115.1$ pm, $b = 1112.1$ pm, $c = 1506.3$ pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.9^\circ$

Tab. 32: Indizierung der Guinieraufnahme von RbTiS_2

D (/DBS/)	H	K	L	D (/BER/)
7.75458	+0	+0	+2	7.73876
3.94160	+2	+2	+0	3.93720
3.86709	+0	+0	+4	3.86938
3.70648	+2	+2	+1	3.70770
3.54568	-3	+1	+1	3.54512
3.34094	+2	+2	+2	3.34291
2.98922	-1	+3	+3	2.99180
2.95204	-2	+2	+4	2.94800
2.76086	-4	+0	+2	2.76109
2.57500	+0	+0	+6	2.57959
2.46574	-3	+3	+3	2.46593
2.19754	+1	+5	+0	2.19128
2.06477	+1	+1	+7	2.06337
1.98284	-4	+4	+1	1.98382
1.92023	-4	+4	+3	1.92004
1.82680	+1	+1	+8	1.82719
1.76956	-2	+6	+1	1.76974
1.76367	+1	+5	+5	1.76328
1.74783	+2	+6	+1	1.74767
1.73382	-4	+0	+8	1.73310
1.70405	-2	+6	+3	1.70359
1.65002	+5	+1	+5	1.65006
1.64554	-6	+2	+5	1.64531
1.57150	+1	+7	+1	1.57266
1.50331	+1	+7	+3	1.50452
1.47180	-2	+4	+9	1.47185
1.42031	-6	+2	+8	1.42036
1.40264	+0	+8	+0	1.40121
1.38002	-2	+2	+11	1.38017
1.34444	+0	+6	+8	1.34394
1.31875	+8	+2	+1	1.31868
1.31130	-6	+6	+3	1.31123
1.30302	-5	+5	+8	1.30280
1.26714	+3	+3	+10	1.26646
1.25649	+0	+2	+12	1.25694
1.25065	-8	+4	+3	1.25095
1.18153	-3	+9	+1	1.18162

Kristallsystem: monoklin

Achsen: $a = 1123.5 \text{ pm}$, $b = 1121.0 \text{ pm}$, $c = 1571.7 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$

Tab. 33: Indizierung der Guinieraufnahme von CsTlS₂

D(/DBS/)	H	K	L	D(/BER/)
8.13449	+0	+0	+2	8.11205
4.05746	+0	+0	+4	4.05602
3.97515	-2	+2	+1	3.97547
3.75525	+2	+2	+1	3.75287
3.57570	+1	+3	+0	3.57202
3.52387	+3	+1	+0	3.53612
3.40778	+2	+2	+2	3.40475
3.02995	+2	+2	+3	3.02719
2.50610	+0	+4	+3	2.50572
2.21790	+1	+5	+0	2.21701
2.13194	+4	+0	+4	2.13211
2.00003	-4	+2	+6	2.00024
1.94261	-5	+3	+1	1.94284
1.90054	-3	+1	+8	1.90092
1.79272	+0	+4	+7	1.79249
1.76325	+2	+6	+1	1.76457
1.72094	+2	+2	+8	1.72159
1.66793	+2	+6	+3	1.66833
1.41439	-4	+6	+6	1.41407
1.31402	+3	+7	+5	1.31400

Kristallsystem: monoklin

Achsen: a = 1134.2 pm, b = 1131.0 pm, c = 1647.9 pm

Winkel: $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.1^\circ$

Tab. 34: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten und Intensitäten der Phase TiAlSe_2 -II

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
110	5.73947	5.74007	406.4	308.0
200	4.05497	4.05884	306.0	253.3
002	-	3.16377 }	467.6	364.2
211	3.14808	3.14888 }		
220	2.86737	2.87003 }		
112	2.77041	2.77077	361.8	243.9
310	2.56680	2.56704	393.0	370.2
202	2.49593	2.49527	431.2	412.5
222	2.12615	2.12570 }	547.0	432.9
321	-	2.12117 }		
411	1.87964	1.87993 }		
213	1.82257	1.82372 }	51.2	40.6
420	-	1.81517 }		
402	1.70716	1.70819 }		
332	1.63665	1.63723	200.6	224.1
510	-	1.59201 }	159.4	210.3
004	1.58192	1.58188 }		
422	1.57484	1.57444 }		
431	-	1.57260 }	102.0	164.6
114	1.52554	1.52503 }		
204	1.47322	1.47390 }		
521	1.46686	1.46638 }	27.6	18.3
413	1.43898	1.43923 }		
440	1.43454	1.43502 }		
512	1.42189	1.42211 }	74.0	82.0
530	1.39256	1.39217 }		
224	1.38596	1.38539 }		
600	1.35303	1.35295 }	43.5	69.7
314	1.34709	1.34672 }		
433	-	1.28653 }		
620	1.28405	1.28352 }	28.2	65.3
523	1.22625	1.22640 }		
215	-	1.19498 }		
424	1.19272	1.19257 }	65.0	88.5
622	1.18966	1.18937 }		
631	-	1.18857 }		

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: $a = b = 811.8 \text{ pm}$, $c = 632.8 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 35: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten
und Intensitäten der Phase TlGaSe_2 -II

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
110	5.09907	5.69414	20.8	22.3
200	4.02961	4.02636	68.9	68.7
002	3.20757	3.20828	70.0	70.6
211	3.14330	3.14047		
220	2.84879	2.84707	110.1	106.0
112	2.79711	2.79514		
310	2.54822	2.54649	174.6	166.2
202	2.50991	2.50913		
222	2.12913	2.12948	39.5	35.6
400	2.01310	2.01318	4.2	6.3
411	1.86837	1.86844	7.2	8.5
213	1.83870	1.83897	11.3	12.5
420	1.80008	1.80064	30.2	36.4
402	1.70479	1.70526	41.2	45.3
332	1.63313	1.63358	17.9	22.7
004	1.60381	1.60414	15.6	12.1
422	1.57031	1.57024	24.8	24.4
114	1.54373	1.54404	-	-
204	1.49040	1.49022	12.1	8.6
521	1.43643	1.45633	-	-
413	1.44205	1.44225	7.1	3.9
440	1.42340	1.42353	16.3	17.5
512	1.41681	1.41691		
224	1.39756	1.39757	14.8	13.7
314	1.35755	1.35728	11.1	14.3
600	1.34231	1.34212	10.1	12.8
215	1.20890	1.20885	-	-
424	1.19790	1.19777	26.9	25.4
622	1.18326	1.18346	26.5	27.9

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: $a = b = 805.3 \text{ pm}$, $c = 641.7 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 36: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten und Intensitäten der Phase $\text{KInS}_2\text{-II}$

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
110	5.50415	5.49364	75.7	69.9
200	3.88985	3.88459	55.0	54.9
002	3.33789	3.33576	10.5	9.0
211	3.08208	3.08162	22.8	22.8
112	2.85081	2.85129	15.2	9.4
220	2.74589	2.74682	44.7	42.1
202	2.53084	2.53073	95.2	80.4
310	2.45742	2.45683	3.5	3.7
222	2.11991	2.12044	27.1	27.5
312	1.97760	1.97820	22.0	26.0
400	1.94232	1.94229	5.3	7.2
213	1.87230	1.87304	3.8	4.2
330	1.83061	1.83121	9.6	11.8
411	1.81212	1.81336		
420	1.73661	1.73724	15.7	21.6
402	1.67869	1.67849	30.2	31.8
004	1.66800	1.66788		
114	1.59565	1.59595	8.0	5.1
422	1.54088	1.54081	30.0	31.5
204	1.53267	1.53259		
510	1.52331	1.52366	17.2	14.1
413	1.43733	1.43762		
224	1.42608	1.42564	9.0	9.7
521	1.41044	1.41011		
512	1.33558	1.38593	4.5	9.8
314	1.37995	1.37994		
440	1.37341	1.37341	6.2	8.8
600	1.29509	1.29486		
442	1.27018	1.26998	12.9	11.8
404	1.26554	1.26536		
215	1.24586	1.24561	14.5	16.0
334	1.23320	1.23308		
620	1.22829	1.22841	9.7	17.4
424	1.20314	1.20314	2.7	4.5
622	1.15298	1.15274	-	-
514	1.12507	1.12493	-	-
006	1.12200	1.11192	-	-
710	1.09867	1.09873	-	-
116	1.08956	1.08982	1.7	1.1
206	1.06892	1.06899	13.0	13.6
226	1.03060	1.03068		

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: $a = b = 776.9 \text{ pm}$, $c = 667.2 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 37: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten und Intensitäten der Phase RbInS₂-II

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
110	5.66338	5.66144	31.6	28.9
200	4.00949	4.00324	150.5	149.2
002	3.37015	3.36858	30.4	27.0
211	3.16183	3.16180	35.3	32.1
220	2.83056	2.83072	77.4	89.0
202	2.57880	2.57748	183.0	158.5
222	2.16630	2.16714	65.4	68.0
312	2.02270	2.02393	13.0	12.5
400	1.00045	2.00162	18.3	17.8
213	1.90301	1.90249	6.4	5.8
420	1.79087	1.79031	33.4	48.7
402	1.72075	1.72076	40.0	54.9
004	1.68424	1.68429	23.2	14.8
422	1.58092	1.58090	36.6	47.3
204	1.55226	1.55248	24.7	20.9
224	1.44758	1.44745	29.7	23.7
600	1.33464	1.33441	-	-
503	1.30348	1.30379	-	-
424	1.22685	1.22674		

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: a = b = 800.7 pm, c = 673.7 pm

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 38: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten
und Intensitäten der Phase $K_{0.68}^{+}Tl_{0.32}^{+}Tl^{3+}S_2-II$

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
110	5.49525	5.48563	57.0	72.3
200	3.88189	3.87893	137.2	133.2
002	3.42356	3.42003	39.8	36.6
211	3.09736	3.09416	15.0	13.3
112	2.90387	2.90220	19.6	16.1
220	2.74449	2.74282	81.1	82.4
202	2.56800	2.56531	161.0	152.0
310	2.45418	2.45325	6.0	7.6
222	2.14045	2.13971	62.2	62.4
312	1.99379	1.99343	24.2	26.8
400	1.93961	1.93946	18.0	21.6
213	1.90530	1.90540	3.0	2.6
330	1.82895	1.82854	7.0	7.9
411	1.81414	1.81417	3.0	2.5
420	1.73518	1.73417	38.2	41.7
004	1.71009	1.71002	18.0	13.4
402	1.68723	1.68707	38.4	41.6
114	1.63281	1.63254	6.0	6.0
204	1.56452	1.56471	25.8	21.9
422	1.54713	1.54708	43.8	48.7
510	1.52132	1.52144	4.0	5.2
224	1.45092	1.45110	29.0	25.1
314	1.40256	1.40285	4.0	3.2
512	1.39007	1.39010	3.0	4.1
440	1.37139	1.37141	8.0	9.4
600	1.29303	1.29298	37.0	25.7
503	1.28277	1.28273		
433	1.28277	1.28273		
442	1.27279	1.27288		
334	1.24901	1.24897	5.0	5.7
532	1.23976	1.23994	6.0	8.4
620	1.22635	1.22663	9.0	12.2
424	1.21767	1.21780	30.4	33.5
602	1.20945	1.20943	7.0	9.5
622	1.15467	1.15461	28.0	35.4
514	1.13664	1.13667	10.0	5.8
116	1.11579	1.11616	3.0	1.7
206	1.09385	1.09375	22.5	17.3
640	1.07571	1.07582	4.0	11.7
444	1.06987	1.06985	9.0	15.2
226	1.05263	1.52700	17.0	12.6
552	1.04469	1.04469	3.0	5.2
712	1.04469	1.04469		
316	1.03377	1.03384		
633	-	1.03139	56.2	41.4
604	1.03112	1.03114		
642	1.02632	1.02625		

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: a = b = 775.8 pm, c = 684.0 pm

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 39: Indizierung der Guinieraufnahme von $\text{Rb}^+_{0.85}\text{Tl}^+_{0.15}\text{Tl}^{3+}_2\text{S}_2$ -II

D(/CPS/)	H	K	L	D(/MER/)
5.65028	+1	+1	+0	5.64500
3.99208	+2	+0	+0	3.99162
3.46084	+0	+0	+2	3.45766
3.17457	+2	+1	+1	3.17237
2.94974	+1	+1	+2	2.94851
2.82423	+2	+2	+0	2.82250
2.61522	+2	+0	+2	2.61348
2.52529	+3	+1	+0	2.52452
2.18729	+2	+2	+2	2.18651
2.03889	+3	+1	+2	2.03890
1.99628	+4	+0	+0	1.99561
1.93614	+2	+1	+3	1.93654
1.88201	+3	+3	+0	1.88167
1.86392	+4	+1	+1	1.86451
1.78542	+4	+2	+0	1.78511
1.72862	+4	+0	+2	1.72852
1.65231	+3	+3	+2	1.65278
1.58614	+4	+2	+2	1.58619
1.56569	+5	+1	+0	1.56564
1.47403	+2	+2	+4	1.47426
1.42636	+3	+1	+4	1.42641
1.41126	+4	+4	+0	1.41125
1.33095	+6	+0	+0	1.33054
1.30667	+4	+4	+2	1.30661
1.27282	+5	+3	+2	1.27295
1.26227	+6	+2	+0	1.26226
1.24202	+4	+2	+4	1.24189
1.18562	+6	+2	+2	1.18572
1.15265	+0	+0	+6	1.15255
1.12905	+5	+5	+0	1.12900
1.10689	+6	+4	+0	1.10708
1.09343	+4	+4	+4	1.09325
1.07301	+7	+1	+2	1.07324
1.06707	+2	+2	+6	1.06702
1.05432	+6	+4	+2	1.05435
1.04822	+3	+1	+6	1.04846

Kristallsystem: tetragonal

Achsen: $a = b = 798.3 \text{ pm}$, $c = 691.5 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tab. 40: Vergleich von berechneten und beobachteten d-Werten und Intensitäten der Phase $\text{KInS}_2\text{-III}$

HKL	d[OBS]	d[BER]	I[OBS]	I[BER]
003	7.27451	7.26472	155.2	142.9
006	3.63420	3.63236	29.6	29.8
101	3.31894	3.31674	35.0	28.6
012	3.20814	3.20719	57.8	48.1
104	2.85891	2.85734	263.2	224.8
015	2.66109	2.65906	6.4	5.1
107	2.28156	2.28242	34.2	35.0
018	2.11420	2.11507	66.6	73.7
110	1.93649	1.93749	75.9	70.6
113	1.87122	1.87205	29.2	25.8
1010	1.82758	1.82778	17.7	20.5
0012	1.81549	1.81618	8.2	11.5
116	1.70846	1.70950	36.4	22.8
021	1.67373	1.67296	5.4	4.8
202	1.65878	1.65837	8.4	8.3
024	1.60301	1.60360	40.9	35.9
205	1.56589	1.56590	1.3	1.7
119	1.51370	1.51285	0.5	1.1
027	1.47668	1.47707	9.4	9.8
0015	1.45352	1.45294	2.4	4.0
208	1.42851	1.42867	19.1	21.6
0114	1.41276	1.41218	8.8	12.0
0210	1.32944	1.32953	7.3	7.2
1112	1.32542	1.32504	16.2	24.4
2011	1.28071	1.28044	6.8	7.9
211	1.26663	1.26624	5.7	4.4
1016	1.26219	1.26213	11.2	7.7
214	1.23499	1.23535	33.8	36.7
125	1.21811	1.21787	1.4	1.8
0018	1.21062	1.21079	1.5	4.4
217	1.17488	1.17465	10.2	12.2
1115	1.16220	1.16240	9.0	15.7
128	1.14992	1.14986	21.1	28.1
2014	1.14135	1.14121	5.2	9.0
030	1.11877	1.11861	14.6	17.4
033	1.10525	1.10558	7.1	7.7
2110	1.09617	1.09625	7.0	12.0
1019	1.08533	1.08540	2.7	6.6
1211	1.06835	1.06824	14.9	14.6
0216	1.05724	1.05753	2.8	7.2
0120	1.03647	1.03643	1.6	5.0
1118	1.02677	1.02678	10.5	25.4
1214	0.98332	0.98331	10.8	19.1

Kristallsystem: trigonal-rhomboedrisch

Aufstellung: hexagonal

Achsen: $a = b = 387.5 \text{ pm}$, $c = 2179.4 \text{ pm}$

Winkel: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Tab. 41: Vergleich von berechneten und beobachteten F-Werten
der Phase $\text{Rb}^+_{0.85}\text{Tl}^+_{0.15}\text{Tl}^{3+}_2\text{S}_{2-\text{II}}$

H	K	L	ED	FC	H	K	L	ED	FC	H	K	L	ED	FC
1	1	0	172	-164	3	7	2	79	84	5	8	5	62	-14
0	2	0	423	368	0	8	2	166	-156	2	11	5	63	10
2	2	0	351	397	2	8	2	127	-126	0	0	6	173	-170
1	3	0	91	-80	4	8	2	105	-102	1	1	6	67	75
3	3	0	169	-178	6	8	2	93	-102	0	2	6	236	-230
0	4	0	300	280	1	9	2	68	63	2	2	6	181	-184
2	4	0	286	311	5	9	2	56	47	1	3	6	101	102
4	4	0	226	245	0	10	2	104	-101	0	4	6	194	-194
1	5	0	113	-116	2	10	2	81	-79	2	4	6	150	-153
3	5	0	64	-65	4	10	2	81	-74	4	4	6	144	-135
5	5	0	75	-80	6	10	2	74	-69	3	5	6	74	78
0	6	0	290	271	8	10	2	56	-39	0	6	6	113	-101
2	6	0	182	183	1	11	2	59	29	2	6	6	149	-143
4	6	0	140	132	1	2	3	102	54	4	6	6	127	-124
6	6	0	153	165	7	10	3	67	-9	1	7	6	67	45
1	7	0	87	-84	0	0	4	378	371	3	7	6	70	59
0	2	0	143	129	1	1	4	127	-125	0	8	6	112	-108
2	8	0	145	145	0	2	4	276	256	2	8	6	87	-88
4	8	0	120	131	2	2	4	270	281	4	8	6	74	-72
6	8	0	80	82	1	3	4	80	-71	6	8	6	94	-73
8	8	0	76	68	3	3	4	123	-142	1	9	6	56	45
1	9	0	56	-37	0	4	4	226	208	0	10	6	77	-73
3	9	0	78	-73	2	4	4	234	234	4	10	6	83	-54
0	10	0	91	82	4	4	4	189	191	2	5	7	54	22
2	10	0	77	98	1	5	4	99	-95	2	7	7	58	-18
4	10	0	73	30	5	5	4	73	-67	0	0	8	184	186
2	11	1	55	13	0	6	4	237	214	0	2	8	143	126
4	11	1	61	-13	2	6	4	153	144	2	2	8	121	143
6	11	1	54	3	4	6	4	127	122	3	3	8	66	-85
0	0	2	330	-313	6	6	4	142	137	0	4	8	122	108
1	1	2	112	105	1	7	4	70	-70	2	4	8	128	126
0	2	2	448	-416	3	7	4	64	-41	4	4	8	103	106
2	2	2	306	-323	5	7	4	73	-59	1	5	8	85	-58
1	3	2	147	152	0	8	4	114	105	0	6	8	121	121
0	4	2	345	-323	2	8	4	118	119	2	6	8	69	82
2	4	2	252	-252	4	8	4	110	109	4	6	8	70	72
4	4	2	193	-211	6	8	4	70	69	0	8	8	79	63
1	5	2	85	80	8	8	4	61	59	2	8	8	85	72
3	5	2	98	111	3	9	4	75	-62	4	8	8	79	67
0	6	2	175	-159	0	10	4	83	69	1	9	8	59	-19
2	6	2	219	-217	2	10	4	71	83	0	0	10	77	-76
4	6	2	175	-183	4	10	4	72	68	0	2	10	112	-107
6	6	2	71	-94	1	11	4	57	-31	2	2	10	102	-86
1	7	2	66	63	2	5	5	54	29	0	4	10	85	-94
										2	4	10	78	-75

E Literaturverzeichnis

- [1] H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. MEYER und G. STÖRGER,
Z. anorg. allg. Chem. 271, 153-170 (1953).
- [2] K.-J. RANGE, M. KEUBLER und A. WEISS, Z. Naturforsch. 24b,
1060 (1969).
- [3] K.-J. RANGE, D. POPPINGER und A. WEISS, Z. Naturforsch.
24b, 1063 (1969).
- [4] K.-J. RANGE, G. ENGERT und A. WEISS, Z. Naturforsch. 24b,
1061 (1969).
- [5] K.-J. RANGE, G. ENGERT, J. ENGELS und A. WEISS, Z. Natur-
forsch. 23b, 1008 (1968).
- [6] R. SCHNEIDER, J. f. prakt. Chem. 108, 16 (1869).
- [7] R. SCHNEIDER, J. f. prakt. Chem. (2), 9, 209-16 (1874).
- [8] R. SCHNEIDER, J. f. prakt. Chem. (2), 2, 168 (1870).
- [9] R. SCHNEIDER, J. f. prakt. Chem. (2), 38, 569-582 (1888).
- [10] H. O'DANIEL, Z. Krist. 86, 192 (1933).
- [11] F.E. POLTMANN und H. HAHN, Naturwissenschaften 58, 53 (1971).
- [12] H. SCHUBERT und R. HOPPE, Z. Naturforsch. 25b, 886-887,
(1970).
- [13] D. MÜLLER, F.E. POLTMANN und H. HAHN, Z. Naturforsch. 29b,
117-118 (1974).
- [14] GMELIN, 21, 694 (1927).

- [15] POGG. ANN., 131, 402 (1867).
- [16] H. HAHN und W. KLINGLER, Z. anorg. Chem. 260, 110 (1949).
- [17] J.A.A. KETELAAR und E.W. GORTER, Z. Kristallogr. (A), 101, 367 (1939).
- [18] M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Company, New York (1958).
- [19] J. TUDO, B. DERMIGNY und B. JOLIBOIS, C.R. (Acad.Sc.Paris), 280, Serie C, 1375 (1975).
- [20] A. SIMON, J. Appl. Cryst. 4, 138 (1971).
- [21] G. MAHLBERG, Diplomarbeit, München (1974).
- [22] H. HAHN und B. WELLMANN, Naturwissenschaften 54, 42 (1967).
- [23] D. MÜLLER und H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. 438, 258-272 (1978).
- [24] P.M. DE WOLFF, Acta Cryst. 10, 590 (1957).
- [25] J.W. VISSER, J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969).
- [26] G. GANDOLFI, Miner. Petrogr. Acta 13, 67-74 (1967).
- [27] S. GOLDSZTAUB, Bull. Soc. franc. Mineral. Crist. 58, 6 (1961).
- [28] J.A.A. KETELAAR, W.H. T'HART, M. MOEREL und D. POLDER, Z. Krist. (A), 101, 396 (1939).
- [29] E. ZINTL und K. LOOSEN, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 301 (1935).
- [30] A. und A. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 276, 95 (1974).

- [31] J.W. BOON und C.H. MAC GILLAVRY, Rec. Trav. Chim. 61, 910 (1942).
- [32] W. BRONGER, Z. anorg. allg. Chem. 359, 225 (1968).
- [33] D. SCHMITZ und W. BRONGER, Z. Naturforsch. 30b, 491-493 (1975).
- [34] I.E. GREY, J. Solid State Chem. 11, 128-134 (1974).
- [35] W.P. BINNIC, M.J. REDMAN und W.J. MALLIO, Inorg. Chem. 9, 1449 (1970).
- [36] L. PAULING und R. HULTGREN, Z. Krist. 84, 204 (1933).
- [37] H.Y. HONG und H. STEINFINK, J. Solid State Chem. 5, 93-104 (1972).
- [38] C. BRINK, N.F. BINNENDIJK und J. VAN DE LINDE, Acta Cryst. 7, 176 (1954).
- [39] G. HÄGG, Z. physikal. Chem. (B) 11, 152 (1931).
- [40] G. HÄGG, Z. physikal. Chem. (B) 12, 413 (1931).
- [41] J.B. FRIAUF, Amer. chem. Soc. 49, 3107 (1937).
- [42] U. DEHLINGER und H. PFLEIDERER, Z. Metallkde 47, 229 (1956).
- [43] W.B. PEARSON, The crystal chemistry and physics of metals and alloys, John Wiley and Sons (1972).
- [44] H. KREBS, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1968).
- [45] K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer Verlag (1964).

- [46] Z. BAN und M. SIKIRICA, Acta Cryst. 18, 594 (1965).
- [47] A. KUTOGLU, Naturwissenschaften 61, 126 (1974).
- [48] K.-J. RANGE, Chemiker-Ztg. 95, 3 (1971).
- [49] D. SCHULTE, Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie (1972).
- [50] J.M. O'NEILL, Analyt. Chemistry 38(10), 1331 (1966).
- [51] J. NEUBÜSER und H. WONDRATSCHEK, Kristall und Technik 1,
529-543 (1966).

Jucundi acti labores

Cicero, de finibus 2,32,105

Lebenslauf

1) Angaben zur Person:

Name: Mahlberg, Günther
Geburtsdatum: 1.12.1948 in Burghausen
Eltern: Günther Mahlberg, Steuerberater,
und Martha Mahlberg, geb. Niederau

2) Ausbildung:

1954-1958	Volksschule Burghausen
1958-1967	Kurfürst-Maximilian-Gymnasium (humanistisches Gymnasium) Burghausen
Juli 1967	Reifeprüfung
Nov. 1967	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Jan. 1970	Diplom-Vorprüfung
März 1973	Diplom-Hauptprüfung
April 1973-	Diplomarbeit bei Priv.-Doz.
März 1974	Dr. K.-J. Range, München
April 1974-	Anfertigung der vorliegenden
April 1978	Dissertationsarbeit

